UEBER

CHOLIN UND VERWANDTE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT

ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON

JULIUS WEISS

AUS COBURG.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1887.

UEBER

CHOLIN UND VERWANDTE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT

ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON

JULIUS WEISS

AUS COBURG.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1887.

SEINER THEUREN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Das Cholin, dessen Vorkommen in der Natur, sowohl im pflanzlichen, als auch im thierischen Körper in der Neuzeit vielfach beobachtet ist, hat schon mehrfach zu Untersuchungen Veranlassung gegeben, da es, obschon an und für sich ungiftig, doch bei den Veränderungen, welche pflanzliche und thierische Stoffe bei der Aufbewahrung erleiden, insofern zuweilen eine Rolle zu spielen scheint, als es sich leicht durch Abspaltung von Wasser in das stark giftige Neurin, bezüglich durch Oxydation in das ebenfalls stark giftige Muscarin verwandelt.

Bezüglich des Vorkommens des Cholins ist es jedoch wahrscheinlich, dass dasselbe in den betreffenden Materialien nicht präexistirend vorhanden ist, sondern dass es sich erst durch Zersetzung der wenig beständigen Lecithine, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und mit Fettsäuren, bildet.

Diese Vermuthung dürfte um so mehr gerechtfertigt sein, als die Lecithine oder Protagone unter dem Einflusse verschiedener Agentien leicht unter Abspaltung der Glycerinphosphorsäure und der Fettsäure-Reste in Cholin oder Bilineurin übergeführt werden. Das auf diese Weise gebildete Cholin ist in sofern von einer gewissen Bedeutung, als es bei dem ziemlich verbreiteten Vorkommen und der leichten Veränderung, die dasselbe anscheinend unter gewissen Bedingungen erleidet, geeignet ist, verschiedene Vergiftungserscheinungen, die man schon häufig zu beobachten Gelegen-

heit hatte, auf einfache Weise zu erklären. So wurde zum Beispiel schon wiederholt beobachtet, dass Nahrungsmittel, die vorher als solche niemals giftig wirkten, nach längerem Aufbewahren plötzlich stark giftige Eigenschaften annahmen, so dass nach deren Genuss das betreffende Individuum unter starken Vergiftungssymptomen erkrankte, ja sogar bisweilen daran zu Grunde ging.

So hat Alex. Ehrenberg[1]) in seiner neusten Abhandlung in verdorbener Wurst Cholin und Neuridin neben anderen Basen aufgefunden, und ebenso isolirte Brieger[2]) aus faulem Fleische neben Cholin und anderen Basen auch Neurin.

Es liegt somit die Vermuthung nahe, dass diese giftigen Basen, insbesondere das Neurin, aus dem Cholin entstanden sind. Wenn auch diese Erscheinungen nicht ausschliesslich auf das Vorhandensein des Cholins, bezüglich dessen Umwandlung in Neurin oder Muscarin zurückzuführen sind, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, dass wenigstens ein Theil der bezüglichen Intoxicationen hiermit in Beziehung zu bringen ist.

Zu dieser Annahme ist man um so mehr berechtigt, als Gram[3]) in seiner Abhandlung auf mehrfachem Wege die leichte und glatte Ueberführbarkeit der Oxaethyl-Base in die Vinyl-Base darthut.

In wie weit jedoch diesen Versuchen Rechnung getragen werden kann, werde ich mir erlauben im Laufe meiner Arbeit an geeigneter Stelle noch näher zu erörtern.

Bei dem allgemeinen Interesse, welches das Cholin in der Neuzeit in Anspruch zu nehmen beginnt, habe ich auf Veranlassung und unter Leitung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. Schmidt, versucht, weitere Beiträge zur Kenntniss dieser Verbindung und einiger demselben verwandter Körper zu liefern, sowie die Ueberführbarkeit desselben unter dem Einflusse von Mikroorganismen etc. in das Neurin darzuthun.

Ehe ich auf die bezüglichen Versuche näher eingehe,

---

1) Chem. Centr. Bl. 1887. 242.
2) ebendas.
3) Arch. f. experiment. Path. u. Pharm. XX. 116.

mag es gestattet sein, kurz das zusammenzustellen, was bisher über die Bildung, das Vorkommen und das Verhalten des Cholins bekannt ist.

Auf synthetischem Wege wurde das Cholin zuerst von Wurtz dargestellt und zwar in zweifacher Weise:

Erstens erhielt er die freie Base durch direkte Einwirkung von concentrirten Lösungen von Trimethylamin auf Aethylenoxyd, bei Gegenwart von wenig Wasser:

$$(CH^3)^3N + C^2H^4 \cdot O + H^2O = (CH^3)^3N < \begin{matrix} CH^2 \cdot CH^2 \cdot OH \\ OH \end{matrix}$$

und in gleicher Weise das chlorwasserstoffsaure Salz derselben durch Einwirkung von Thrimethylamin auf Aethylenchlorhydrin:

$$(CH^3)^3N + CH^2Cl \,.\, CH^2 \,.\, OH = (CH^3)^3N < \begin{matrix} CH^2 \,.\, CH^2 \,.\, OH \\ Cl \end{matrix}$$

Was das Vorkommen des Cholins anbetrifft, so scheint dasselbe sehr verbreitet im thierischen Organismus vorhanden zu sein; in Folge dessen ist es bis jetzt gelungen, dasselbe aus folgenden Substanzen zu isoliren: Aus der Galle[1]) — daher Cholin oder Bilineurin genannt — aus dem Gehirn[2]), aus den Eidottern,[3]) aus der Häringslake,[4]) sowie aus den menschlichen Placenten.[5])

Ferner findet es sich in 1 bis 2 Tage alten Leichen[6]), wodurch der Gedanke nahe gelegt wird, dass es auch in einer gewissen Beziehung zu den Leichenalkaloiden, den Ptomaïnen, steht.

Das Vorkommen des Cholins im pflanzlichen Organismus ist bis jetzt in folgenden Pflanzen constatirt worden:

In den Samen des Boxhorn — Trigonella foenum graecum[7]), im Fliegenschwamm — Agaricus muscarius[8]);

---

1) Strecker, A. 123, 353.
Dybkowsky, Z. 1867, 384.
2) Liebreich, A. 134, 29, B. 2, 12.
3) Diakonow. J. 1868, 730.
4) Bocklisch, B. 18, 1923.
5) Böhm, Arch. f. experim. Path. u. Pharm. 19, 60.
6) Brieger, B. 17, 2741.
7) Jahns, B. 18, 2520.
8) Harnak, J. 1876, 803.

in den Baumwollensamenpresskuchen sowie den Bucheckernpresskuchen[1]); in den Samen von Sinapis alba[2]), wo das Rhodansinapin beim Behandeln mit $Ba(OH)^2$ ebenfalls Cholin liefert, im Boletus luridus[3]) — jedoch bemerkt hier Professor Böhm in seiner Abhandlung, dass der Gehalt je nach den Jahrgängen ein ziemlich schwankender sei; — in Amanita pantherina[4]) in einer Menge von 0,1% der Trockensubstanz der Pilze; in Helvella esculenta[5]).

Ebenso fand Kunz[6]), der bei der allgemeinen Verbreitung des Cholins im Pflanzen- und Thierreich die nahe liegende Vermuthung hegte, dass dasselbe auch in Pflanzenextrakten nachweisbar sei, solches im Extractum Belladonnae zu 0,72 bis 1,03%; im Extractum Hyoscyami zu 0,26% und ebenso in geringen Mengen in den Blüthen von Sambucus.

Durch den Nachweis des Vorkommens in den Extrakten ist auch gleichzeitig die früher übliche Meyersche Methode der Alkaloidbestimmung durch Ausfällen der wässerigen Extraktlösungen mit Kaliummercurijodid, eine völlig unbrauchbare geworden, da hierbei auch Cholin und Cholinähnliche Körper mit gefällt werden. Nach den eingehenden Untersuchungen von Peter Gries und Harrow[7]) wurde Cholin ferner im Hopfen — Humulus lupulus — nachgewiesen und zwar in einer Menge von $^1/_{50}$%. Diese Forscher nahmen auch an, dass das Cholin bei dem Brauprocesse mit in das Bier übergehen würde und haben es auch in der That daraus in ähnlicher Weise wie aus dem Hopfen isoliren können.

Nach den neueren Mittheilungen von Brieger[8]) kommt auch im Mutterkorn — Secale cornutum — Cholin vor und ist hier vermöge seiner leichten Spaltbarkeit die Quelle des sich im Mutterkorn immer findenden Trimethylamins.

---

1) Böhm, Arch. f. experiment. Path. u. Pharm. 19, 60.
2) Babo. Hirschbrunn, A. 84, 22. Claus Kresé, Z. 1868, 46.
3) Siehe 1.
4) Ebendas.
5) Ebendas.
6) Arch. d. Pharm. 1885, 703.
7) Ber. d. chem. Ges. 1885, 717.
8) Chem. Centrbl. 1887, 239.

Reindarstellung von Trimethylamin.

Da ich fast bei sämmtlichen meiner Versuche, vom Trimethylamin ausgehend, mit demselben Additionsprodukte zu bilden hatte, so lag es mir zuerst ob, eine möglichst chemisch reine Lösung desselben zu bereiten.

Als Ausgangsmaterial hierzu diente das käufliche Trimethylaminchlorhydrat, welches neben Trimethylamin ziemliche Mengen von Dimethylamin und Methylamin enthält. Zur Trennung dieser primären, secundären und tertiären Amine von einander bediente ich mich zuerst des bekannten Hofmannschen Verfahrens, durch Einleiten der freien Basen in Aethyloxalat, welches, wie bekannt, das Methylamin in Dimethyloxamid überführt, ferner aus dem Dimethylamin den Ester der Dimethyloxaminsäure bildet, während das Trimethylamin unverändert bleibt, und durch vorsichtige Destillation dieses Reactionsproduktes unter Durchleiten eines langsamen Luftstromes unverändert übergeht und so in Wasser oder Weingeist aufgefangen werden kann.

Um mich zu überzeugen, ob hierbei eine reine Trimethylamin-Lösung entstanden sei, stellte ich mir aus der alkoholischen Lösung das Platindoppelsalz dar, dessen Analyse einen Platingehalt von 36,94% Pt ergab, sonach der theoretischen Berechnung, welche nach der Formel: $[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$ einen Platingehalt von 36,87% Pt verlangt, vollständig entsprach.

Da bei obiger Bereitungsweise ein grosser Theil des Rohmaterials — das Dimethylamin und Monomethylamin — unbenutzt verloren ging, habe ich versucht, ein anderes Verfahren für die Reindarstellung des Trimethylamins einzuschlagen.

Dasselbe basirt auf der Ueberführbarkeit des im käuflichen Trimethylaminchlorhydrat vorhandenen Trimethylamins, sowie des Dimethylamins und Methylamins in Tetramethylammoniumjodid, und Zerlegung letzterer Verbindung mit Bleioxyd.

Zu diesem Zwecke behandelte ich das käufliche Material mit concentrirter Kalilauge, um die darinnen vorhan-

denen Amine auszutreiben und zwar unter gelindem Erwärmen der Masse. Die hierbei entweichenden Produkte fing ich in Alkohol auf. Zu dieser alkoholischen Lösung wurde dann unter sorgfältigem Abkühlen Jodmethyl, das vorher mit Alkohol verdünnt war, portionsweise zugesetzt. Hierbei schied sich unter starkem Erwärmen der Flüssigkeit sofort eine weisse, krystallinische, breiartige Masse aus, welche, auf einem Filter gesammelt, nach dem Absaugen und Trocknen zwischen Fliesspapier, eine weisse, luftbeständige, fein krystallinische Masse bildete. Auch aus den Mutterlaugen resultirte noch, nach dem Verdampfen derselben, eine nicht unerhebliche Menge obigen Körpers. Aus dem so gewonnenen Tetramethylammoniumjodid wurde dann das Trimethylamin durch trockene Destillation mit Bleioxyd abgespalten und wiederum in Alkohol aufgefangen.

Bei dieser Destillation ist jedoch eine allzugrosse Erhitzung zu vermeiden, da sonst weitere Spaltungen vor sich gehen und man neben Trimethylamin noch Jodammon und Ammoniak erhält.

Auch aus einer Probe dieser Trimethylamin-Lösung stellte ich mir behufs Constatirung der Reinheit ein Platindoppelsalz dar, aus dessen Analyse ersichtlich war, dass ich es mit einer vollständig reinen Lösung zu thun hatte.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2904 Substanz gaben 0,1061 Pt = 36,53% Pt.
II. 0,2858 Substanz gaben 0,1054 Pt = 36,87% Pt.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$
Pt: 36,53%.	36,87%.	36,87%.

Das ebenfalls noch dargestellte Golddoppelsalz lieferte folgende Werthe:

I. 0,2035 Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,1003 Au = 49,28% Au.
II. 0,1754 Substanz gaben bei 100° getrocknet: 0,0862 Au = 49,14% Au.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$N(CH^3)^3HCl \cdot AuCl^3$
Au: 49,28%.	49,14%.	49,33%.

Eine weitere Methode der Reindarstellung von Trimethylamin schien sich durch das Studium der Einwirkung von Jod-Jodkalium-Lösung auf Trimethylamin zu ergeben.

Bei einem Versuche, welcher bezweckte zu constatiren, wie sich die gereinigte Trimethylamin-Lösung gegen Jod-Jodkalium-Lösung verhält, bemerkte ich, dass nach dem Ansäuern der Lösung mit Salzsäure auf Zusatz dieses Reagens anfänglich eine starke Trübung eintrat, nach längerem Stehen aber sich sehr schön ausgebildete, metallglänzende, nadelförmige Krystalle bildeten.

Es lag die Vermuthung nahe, dass sich unter diesen Bedingungen ein Perjodid des Trimethylamins gebildet hatte, eine Annahme, die durch die procentische Zusammensetzung der Verbindung, welche durch Ermittelung des Jod-Gehaltes festgestellt wurde, eine Bestätigung fand.

Zuerst bestimmte ich aus dem vollständig lufttrockenen Körper, von dem ich eine genau abgewogene Menge in Wasser suspendirte, sodann mit Schwefelwasserstoff so lange behandelte, bis eine vollständig farblose Flüssigkeit unter Schwefelabscheidung entstanden war, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Einleiten von Kohlensäure und nachherigem Fällen des klaren mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates mit salpetersaurem Silber, den gesammten Jod-Gehalt desselben, und gelangte zu folgendem Resultat:

0,1948 Substanz gaben 0,3265 AgJ = 90,55 % J.

Nach der titrimetrischen Bestimmung mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung, bei welcher nur der Gehalt an freiem Jod zu ermitteln ist, bekam ich folgende Werthe:

I. 0,1638 Substanz brauchten 9,4 ccm $^1/_{10}$ N · $Na^2S^2O^3$-Lösung, entsprechend 0,11938 J = 72,88 % J.

II. 0,2399 Substanz brauchten 13,8 ccm $^1/_{10}$ N · $Na^2S^2O^3$-Lösung, entsprechend 0,17526 J = 73,05 % J.

Wie aus vorstehenden Daten ersichtlich ist, hatte sich demnach ein Perjodid gebildet von der Zusammensetzung:

$$N(CH^3)^3 \cdot HJ + 4J.$$

Gefunden:	I.	II.
1. Gesammt Jod:	90,55 %	—
2. Freies Jod:	72,88 %	73,05 %.

Berechnet für:	$N(CH^3)^3 \cdot HJ + 4J$:
Gesammt Jod:	91,08%.
Freies Jod:	73,09%.

Es schien mir nun von Interesse zu sein, zu versuchen, ob ähnlich dem Trimethylamin auch das Dimethylamin und das Methylamin, ebenso wie die tertiären Aminbasen, mit Jod-Jodkalium-Lösung ähnliche Perjodide liefern, um eventuell auf diese Weise die tertiären Basen von den secundären und primären zu trennen. Hierbei stellte sich heraus, dass weder das Dimethylamin noch das Methylamin eine ähnliche Reaktion mit Jod-Jodkalium-Lösung unter Bildung eines schwer löslichen Perjodids liefern.

Bei der Prüfung anderer secundärer Basen wie Coniin und Conhydrin kam ich jedoch zu dem überraschenden Resultat, dass auch diese in salzsaurer Lösung mit obigem Reagenz eine starke Trübung der Flüssigkeit, sowie eine ölartige dunkelbraune Ausscheidung gaben, die jedoch auch nach längerem Stehenlassen nicht fest wurde, und in Folge ihrer flüssigen Form einer Analyse nicht gut zu unterwerfen war.

Da dieser Versuch eine sehr einfache und bequeme Trennung des Trimethylamins von dem Dimethylamin und Methylamin an die Hand gab, stellte ich mir zur Prüfung des Verfahrens aus dem mir zur Verfügung stehenden rohen, Dimethylamin und Methylamin enthaltenden Trimethylaminchlorhydrat auf folgende Weise eine grössere Menge Trimethylaminperjodid dar: Das Trimethylaminchlorhydrat wurde in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure direkt mit einer wässerigen concentrirten Jod-Jodkalium-Lösung versetzt, und zwar so lange, bis nach weiterem Zusatz, sowie nach dem Verdünnen mit Wasser keine weitere Ausfällung bemerkbar war. Hierbei schied sich das Trimethylaminperjodid theilweise in kleinen glänzenden Blättchen aus, der grösste Theil jedoch zuerst als eine dickflüssige, ölartige Masse, die indessen schon nach 24 Stunden vollständig zu grossen, metallglänzenden Blättchen erstarrte. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt und, um sie rein zu erhalten, in möglichst wenig heissem absoluten Alkohol gelöst, diese Lösung dann mit so viel Wasser

versetzt, bis eine starke Trübung der Flüssigkeit eintrat, und hierauf wieder 24 Stunden bei Seite gestellt. Das Perjodid hatte sich wiederum in sehr schönen Blättchen ausgeschieden, welche von der Mutterlauge getrennt und, nach dem Abwaschen mit sehr wenig Wasser, getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge liess sich auf weiterem Zusatz von Wasser noch so lange Perjodid abscheiden, als die Flüssigkeit nach jedesmaligem Auskrystallisiren noch auf Wasserzusatz getrübt wurde.

Die nächste Aufgabe musste jetzt sein, zu ermitteln, wie aus diesem Perjodid das Trimethylamin am einfachsten abzuspalten und auszutreiben sei.

Bei dem ersten diesbezüglichen Versuche ging ich von der Ansicht aus, dass durch Zusammenbringen des Perjodids mit concentrirter Kalilauge und Erhitzen dieses Gemisches, eine glatte Abspaltung des Trimethylamins vor sich gehen müsse. Die unter diesen Bedingungen entweichenden gasförmigen Produkte wurden direkt in verdünnter Salzsäure aufgefangen und dann diese salzsäurehaltige Flüssigkeit zur Prüfung der Reinheit derselben mit Platinchlorid versetzt.

Bei obiger Behandlungsweise des Perjodids mit concentrirter Kalilauge tritt schon in der Kälte eine bedeutende Gasentwickelung ein, bis sich nach einiger Zeit das Perjodid in eine gelbe, schwammförmige Masse verwandelt hat, die sich jedoch beim Erhitzen der Flüssigkeit ebenfalls noch vollständig zerlegt, so dass schiesslich eine klare Flüssigkeit im Destillationskolben zurückbleibt.

Die Analyse des hierbei resultirenden Platinsalzes gab folgenden Procentgehalt an Platin:

I. 0,2413 Substanz gaben 0,0930 Pt = 38,54% Pt.
II. 0,2948 Substanz gaben 0,1154 Pt = 39,14% Pt.
III. 0,2328 Substanz gaben 0,0912 Pt = 39,17% Pt.

Diese erhaltenen Daten stimmen jedoch nicht mit der Formel des Trimethylaminplatinchlorids, sondern merkwürdiger Weise ziemlich genau mit der Formel des Dimethylaminplatinchlorids: $[N(CH^3)^2H]^2H^2PtCl^6$ überein, welches der theoretischen Berechnung nach: 38,93% Pt verlangt.

Gefunden:	I.	II.	III.
Pt:	38,54 %.	39,14 %.	39,17 %.
Berechnet für:	$[N(CH^3)^2H]^2H^2PtCl^6$:		
Pt:	38,93 %.		

Da dieser Versuch nicht den gewünschten Erfolg hatte — wahrscheinlicherweise in Folge der Bildung von jodsaurem Kali, welches seinerseits zersetzend, bezüglich oxydirend auf das Trimethylamin einwirkte, damit vermuthlich Kohlensäure und Wasser unter Entwickelung von Dimethylamin und Methylamin bildend, so wurde ein zweiter vorgenommen, und zwar derartig, dass ebenfalls wieder das Perjodid mit concentrirter Kalilauge behandelt wurde, jedoch diesmal unter Vermeidung von starkem Erwärmen. Die auch hierbei nach dem Einwirken der Kalilauge in der Kälte sich bildende gelbe schwammförmige Masse wurde diesmal mit Schwefelwasserstoff behandelt und hierdurch unter Entfärbung der Flüssigkeit zerlegt.

Diese wurde dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und endlich ebenfalls noch mit concentrirter Kalilauge unter Durchleiten von Luft und gelindem Erwärmen der Destillation unterworfen. Das hierbei in verdünnter Salzsäure aufgefangene Destillationsprodukt wurde durch Zusatz von Platinchlorid in das Platin-Doppelsalz übergeführt, dessen Analyse diesmal folgendes Resultat lieferte:

0,3850 Substanz gaben 0,1420 Pt = 36,88 % Pt.

Dieser angeführte Werth stimmt sehr gut mit der Formel:

$$[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$$

überein:

gefunden:	berechnet für:
I.	$[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$.
Pt: 36,88 %.	36,87 %.

Es ist somit dargethan, dass aus dem Trimethylaminperjodid das Trimethylamin vollständig rein abgeschieden werden kann, jedoch ist, wie aus den oben angeführten Daten ersichtlich, ein starkes Erwärmen auf das sorgfältigste zu vermeiden, da sonst alles Trimethylamin, wie oben bemerkt, vermuthlich durch die oxydirende Einwirkung

des gebildeten jodsauren Salzes in Dimethylamin verwandelt wird.

Zur weiteren Klarlegung dieser Annahme stellte ich die nachstehenden Versuche an.

Vor Allem schien es zur Sicherstellung des Verfahrens an sich erforderlich zu sein, die Einwirkung von Kalilauge auf Trimethylaminperjodid und zwar unter Vermeidung all zu starken Erhitzens zu wiederholen.

Das aus dem käuflichen Trimethylaminchlorhydrat durch Fällen mit Jod-Jodkalium-Lösung erhaltene Trimethylaminperjodid wurde zu diesem Behufe zunächst mit Schwefelwasserstoff zerlegt; jedoch wurde diesmal die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels und dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs vor dem Eindampfen annähernd mit Kalilauge neutralisirt. Bei dem vorsichtigen Zusatz von Kalilauge entwichen hierbei schon kleine Mengen von Trimethylamin. In einen Kolben gebracht, wurde dann mittelst eines Scheidetrichters langsam mehr Kalilauge, und zwar so lange, bis letztere im starken Ueberschusse vorhanden war, zugefügt und gleichzeitig Luft durch die stark alkalische Mischung hindurchgeleitet. Nachdem die Trimethylamin-Entwickelung in der Kälte ziemlich vorüber war, wurde die Flüssigkeit schliesslich schwach erwärmt. Die entweichenden gasförmigen Produkte wurden dann wiederum in verdünnter Salzsäure aufgefangen, um dann nach Zusatz von Platinchlorid dem freiwilligen Verdunsten überlassen zu werden. Es schieden sich bald oktaëdrische Krystalle aus, die sich ebenso wie beim letzten Versuche als reines Trimethylamin-Platin-Doppelsalz erwiesen, denn:

0,2656 Substanz gaben 0,0982 Pt = 36,97 % Pt

gefunden:	berechnet für: $[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$
Pt: 36,97 %.	36,87 %.

Auch aus der Mutterlauge, welche einer weiteren Verdunstung überlassen wurde, resultirte noch reines Trimethylaminplatinchlorid. Nachdem ich nun zum wiederholten Male nach der eben beschriebenen Methode reines Trimethylamin erhalten hatte, durfte wohl anzunehmen sein, dass dieser Weg ebenfalls ein sicherer ist, um reines Trimethylamin aus dem käuflichen Produkte zu gewinnen.

Meine weiteren Versuche erstreckten sich darauf, zu beweisen, ob es wirklich die gebildeten jodsauren respektive jodigsauren Salze oder auch freie Jodwasserstoffsäure sind, die zersetzend, beziehungsweise oxydirend bei der Destillation auf das Trimethylamin einwirkten.

Zu diesem Zwecke brachte ich reine 33procentige wässerige Trimethylaminlösung mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure zusammen. Diese rothbraun gefärbte Flüssigkeit wurde sodann bis zur Entfärbung mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Verjagen des letzteren durch Eindampfen auf ein kleines Volumen, mit Kalilauge der Destillation unterworfen.

Auch hier wurden die übergehenden Produkte in verdünnter Salzsäure aufgefangen, um dann durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt zu werden.

Da die beim freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit sich ausscheidenden Platinkrystalle keine einheitliche Form zu haben schienen, wurden dieselben nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Hierbei schieden sich wiederum grössere tafelförmige Krystalle neben kleinen Oktaëdern aus. Eine Platinbestimmung aus den von den Oktaëdern getrennten tafelförmigen Krystallen ergab folgendes Resultat:

0,3752 Substanz ergaben 0,1380 Pt = 36,78% Pt.

Dies würde genau auf Trimethylaminplatinchlorid stimmen.

Um nun zu sehen, ob vielleicht aus der Mutterlauge noch ein zweites Platindoppelsalz sich ausscheiden würde, wurden noch aus dem hieraus resultirten Platinsalz einige Platinbestimmungen ausgeführt, wobei sich folgende Daten ergaben:

I. 0,4774 Substanz gaben 0,1752 Pt = 36,69% Pt.
II. 0,3930 Substanz gaben 0,1450 Pt. = 36,89% Pt.

Sonach hatte sich nach diesem Verfahren nur reines Trimethylamin gebildet, also die freie Jodwasserstoffsäure keinerlei Einwirkung auf dasselbe ausgeübt. Dadurch ist jedoch die Annahme nicht ausgeschlossen, dass, wenn auch in diesem Falle die Jodwasserstoffsäure keine Einwirkung zeigte, dieselbe in dem vorne angegebenen Falle im Ent-

stehungsmomente auf das Trimethylamin zersetzend gewirkt haben könne.

Zu einer weiteren Probe von reinem salzsaurem Trimethylamin brachte ich Jod im Ueberschuss und destillirte unter allmähligem Zusatz von Kalilauge, bis letztere im Ueberschuss vorhanden war, unter stärkerem Erhitzen der Masse. Die anfangs gelbbraun gefärbte Flüssigkeit wurde unter vorübergehender Bildung der oben schon beobachteten gelben, schwammigen Masse bald farblos. Das Destillationsprodukt in verdünnter Salzsäure aufgefangen, wurde wiederum durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit schieden sich oktaëdrische Krystalle aus, deren Analyse folgende procentische Zusammensetzung erwies:

0,5320 Substanz ergaben 0,1964 Pt = 36,91 % Pt.

Dies würde seinem Platingehalte nach ebenfalls wieder als reines Trimethylaminplatinchlorid anzusehen sein. Aus der Mutterlauge dieses Einwirkungsproduktes schieden sich noch weiter Krystalle ab, deren Analyse folgenden Platingehalt ergab:

I. 0,2748 Substanz enthielten 0,1016 Pt = 36,96 % Pt.
II. 0,4434 Substanz enthielten 0,1632 Pt = 36,80 % Pt.

Wiederum als reines Trimethylaminplatinchlorid anzusprechen.

Bei weiterem Verdunsten der letzten Mutterlauge endlich resultirten blätterförmige Krystalle, welche schon ihrer Form nach sich von den zuerst ausgeschiedenen deutlich unterscheiden liessen und folgenden Platingehalt ergaben:

0,2611 Substanz enthielten 0,1010 Pt = 38,68 % Pt.

Da dieser Platingehalt mit dem des Dimethylaminplatinchlorids, das seiner Zusammensetzung nach: $[N(CH^3)^2H, ^2H^2PtCl^6$: 38,93 % verlangt, gut übereinstimmt, so ist dadurch erwiesen, dass das bei obiger Destillation gebildete jodsaure bezüglich jodigsaure Salz zersetzend auf das Trimethylamin einwirkt.

Nachdem ich mich auf diese Weise bemüht habe, weitere Verfahren zur Reindarstellungsweise des Trimethylamins zu liefern, will ich jetzt auf das Cholin sowie das

Neurin, beziehungsweise die Ueberführbarkeit des Cholins in das Neurin näher eingehen.

Cholin.

Das mir zu meinen Versuchen dienende Cholin war nach den Angaben von Diakonow[1]) aus Eidottern bereitet. Dieselben wurden mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand mit absolutem Alkohol bei 40 bis 50° behandelt. Die ätherischen sowie alkoholischen Auszüge wurden abdestillirt und beide Rückstände eine Stunde lang mit Barytwasser gekocht. Der gelöste Baryt wurde sodann wieder mit Kohlensäure ausgefällt, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug mit Platinchlorid ausgefällt. Nach öfterem Umkrystallisiren resultirten schön ausgebildete, orangegelbe, theilweise charakteristisch übereinander geschobene rhombische Tafeln.

Die daraus ausgeführten Analysen gaben folgende Daten:

I. 0,2382 Substanz gaben 0,0752 Pt = 31,57% Pt.

II. 0,2394 zum constanten Gewicht bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale: 0,1718 CO^2 = 19,56% C und 0,1034 H^2O = 4,79% H; im Schiffchen blieben zurück: 0,0759 Pt = 31,70% Pt.

	Gefunden:		Berechnet für: $(C^5H^{14}NOCl)^2PtCl^4$
	I.	II.	
C:	—	19,56%.	19,48%.
H:	—	4,79%.	4,76%.
Pt:	31,56%.	31,70%.	31,60%.

Aus obigen Analysen sowie aus der für das Cholinplatinchlorid charakteristischen Form geht zur Genüge hervor, dass ich es mit reinem Cholinplatinchlorid zu thun hatte.

Das Cholin auf synthetischem Wege, ausser nach den schon eingangs dieser Abhandlung erwähnten Bildungsweisen darzustellen, versuchte ich in folgender Weise.

Würde sich das Trimethylamin mit dem Aethylenglycol ebenso vereinigen als mit Aethylenoxyd oder Aethylen-

1) Diakonow J. 1867, 776.

chlorhydrin, so müsste man auch hier durch direkte Addition dieser beiden Körper Cholin erhalten:

$$C^2H^1(OH)^2 + N(CH^3)^3 = \begin{array}{l}(CH^3)^3N — CH^2 \cdot CH^2 \cdot OH.\\ \qquad\quad\;\, | \\ \qquad\quad\; OH\end{array}$$

Zu diesem Versuche wurde Aethylenglycol mit einer reinen wässerigen 33procentigen Trimethylaminlösung in einer Druckflasche 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf eingedampft und die hierbei resultirende syrupartige Masse in das Platindoppelsalz verwandelt. Die aus diesem Platinsalz ausgeführten Analysen ergaben jedoch nur den Platingehalt vom Trimethylaminplatinchlorid, woraus ersichtlich war, dass das Trimethylamin in einer wässerigen Lösung auf Aethylenglycol gar nicht eingewirkt hatte.

In gleicher Weise, wie oben erörtert, versuchte ich eine weingeistige Trimethylamin-Lösung auf das Aethylenglycol einwirken zu lassen, und erwärmte diesmal die Mischung 12 Stunden lang nur auf 50 bis 60°. Auch hier verblieb nach dem Verdampfen des Reaktionsproduktes eine syrupartige Masse, die jedoch ebenfalls kein einheitliches Platinsalz lieferte. Es scheint demnach das Trimethylamin auf das Aethylenglycol überhaupt nicht einzuwirken.

Bei einem weiteren Versuch der künstlichen Darstellungsweise des Cholins ging ich von dem von Hofmann[1]) bereits dargestellten Additionsprodukt des Trimethylamins mit dem Aethylenbibromür aus.

Es lag der Gedanke nahe, dass dieses Additionsprodukt von der Zusammensetzung $N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4 \cdot Br^2$ in Cholin überführbar sei und zwar durch Ersatz eines Brom-Atomes durch eine Hydroxylgruppe, so dass auf diese Weise das Bromid bezüglich Chlorid des Cholins erhalten würde. Es ist zwar schon bekannt, dass durch Silberoxyd dies nicht zu erreichen ist, da dies beide Brom-Atome daraus entfernt, jedoch gleichzeitig dabei die Gruppe C^2H^4Br in die Gruppe C^2H^3 verwandelt. Es war jedoch nicht ausgeschlossen, dass mit einem anderen Hydroxyd das eine Brom-Atom der C^2H^1Br-Gruppe durch die Hydroxylgruppe

1) Chem. Centralbl. 1858, 913.

zu vertauschen sein würde. Ich versuchte daher diese Umsetzung mit Baryumhydroxyd unter folgenden Bedingungen:

Da sich dieses Trimethylaethylenbibromür nach den Angaben von Hofmann gegen Chlorsilber so verhält, dass letzteres nur ein Brom-Atom auszufällen vermag, so benutzte ich eben dieses Verhalten und behandelte eine Lösung des Trimethylaethylenbibromürs zuerst mit Chlorsilber. Hierdurch würde also das eine Brom-Atom als Bromsilber eliminirt, bezüglich durch Chlor ersetzt werden. Nach dem Abfiltriren und Absaugen der Flüssigkeit vom abgeschiedenen Bromsilber wurde dieselbe weiter mit einer frisch bereiteten Lösung von $Ba(OH)^2$ gekocht. Bei dieser Behandlungsweise sollte noch das zweite Brom-Atom als Brombaryum abgeschieden und an Stelle dessen eine Hydroxylgruppe eintreten. Der Barytüberschuss wurde dann durch Schwefelsäure vollständig entfernt. Nach dem Abfiltriren vom abgeschiedenen Baryumsulfat wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich sofort ein körnig-krystallinischer Niederschlag aus, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Nach einiger Zeit resultirten hieraus gut ausgebildete Oktaëder, deren Platinbestimmung folgenden Platingehalt erwiesen:

0,3540 Substanz gaben 0,1194 Pt = 33,73% Pt.

Die Mutterlauge von dem zuerst abgeschiedenen körnig krystallinischen Niederschlag wurde für sich einer Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Auch hieraus resultirten gut ausgebildete Oktaëder, deren Analyse beistehenden Platingehalt ergab:

0,2180 Substanz gaben 0,0740 Pt = 33,94% Pt.

Aus diesen angegebenen Analysen ist ersichtlich, dass nach obiger Behandlungsweise wohl die beiden Brom-Atome aus dem Trimethylaethylenbibromür ausgetreten sein müssen, jedoch hatten sich dafür keine Hydroxylgruppen angelagert, sondern die Gruppe C^2H^4Br verwandelte sich unter Abspaltung von HBr in die Gruppe C^2H^3, wodurch die von Hofmann beschriebene Trimethylvinylammoniumhydroxyd-Base entstand, da die Form und die Löslichkeitsverhältnisse

sowie der Platingehalt der eben angegebenen Analysen mit dem dieser Verbindung genau übereinstimmt.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$[N(CH^3)^3C^2H^3Cl]^2PtCl^4$
Pt: 33,73 %.	33,94 %.	33,56 %.

So ist es mir daher nicht gelungen, das Cholin auf eine andere als nach der schon bekannten Methode darstellen zu können.

Um jedoch einestheils die Krystallformen, sowie das weitere Verhalten des Cholins von denen des Neurins genauer unterscheiden zu können, stellte ich mir zuerst nach der von A. W. Hofmann[1]) beschriebenen Methode diese Vinyl-Base dar.

Hofmann berichtet darüber wie folgt: „Bringt man Trimethylamin und Aethylenbibromür in alkoholischer oder wässeriger Lösung zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion der beiden Körper auf einander statt. Digerirt man die Mischung ein paar Tage lang, so geht die Reaktion vollständig zu Ende. Schneller erreicht man das Ziel, wenn man die beiden Körper in ein Glasrohr einschliesst und die Mischung dann auf 46—50° erhitzt. Die Temperatur darf nicht höher sein und das Aethylenbibromür ist im Ueberschusse anzuwenden. Es scheidet sich dabei ein weisses krystallinisches Salz aus, dessen Menge zunimmt, bis die Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt. Man destillirt das überschüssige Aethylenbibromür ab, und dunstet, weil das entstandene Salz in Wasser leicht löslich ist, den Rückstand in der Retorte zur Trockene, wäscht ihn mit kaltem Alkohol und lässt ihn ein paar Mal aus der Lösung in absolutem Weingeist krystallisiren. Dieser Körper ist Trimethyl-Bromaethyl-Ammoniumbromür: $N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4 \cdot Br^2$ und bildet sich offenbar durch einfache Vereinigung von 1 Aequivalent Bromaethylen mit 1 Aequivalent Trimethylamin.

Das Brom ist in dieser Verbindung in zwei verschiedenen Formen enthalten. Silberlösung fällt daraus nämlich nur die Hälfte als Bromsilber aus, die andere Hälfte wird

1) Chem. Centralbl. 1858, 913.

selbst beim Kochen nicht niedergeschlagen. Anders verhält es sich bei der Behandlung mit Silberoxyd, welches sämmtliches Brom ausscheidet. Filtrirt man dann ab und fügt Salzsäure im Ueberschuss zu, so giebt Platinchloridlösung ein oktaëdrisches Salz, das in kaltem Wasser schwer, besser in heissem Wasser löslich ist. Auch die Goldchlorid-Lösung erzeugt ein Doppelsalz. Diese beiden haben die Zusammensetzung:

$$[N(CH^3)^3C^2H^3Cl]^2PtCl^4.$$
$$N(CH^3)^3C^2H^3ClAuCl^3.“$$

Das von mir auf eben beschriebene Weise dargestellte Einwirkungsprodukt von Aethylenbromid auf Trimethylamin bildete nach dem Umkrystallisiren schöne weisse Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 230° hatten. Den Brom-Gehalt derselben bestimmte ich auf titrimetrischem Wege mit $^1/_{10}$ Norm. salpetersaurer Silber-Lösung, welche, wie schon erwähnt, nur die Hälfte des Broms als Silberbromid ausfällt:

I. 0,4812 Substanz brauchten 19,5 ccm $^1/_{10}$ N. $AgNO^3$-Lösung = 0,1560 Br = 32,42 % Br.

II. 0,3336 Substanz brauchten 13,5 ccm $^1/_{10}$ N. $AgNO^3$-Lösung = 0,1080 Br = 32,37 % Br.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$N(CH^3)^3C^2H^4 \cdot Br^2$.
Br: 32,42 %.	32,37 %.	64,78 %.

Nach dem Behandeln dieses Bromids mit Silberoxyd resultirte eine Base, deren Platindoppelsalz folgenden Platingehalt besass:

0,4049 Substanz gaben 0,1355 Pt = 33,46 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $[N(CH^3)^3C^2H^3Cl)^2PtCl^4$
Pt: 33,46 %.	33,56 %.

Der Schmelzpunkt dieses Platinsalzes liegt bei 213—214°.

Ein in analoger Weise dargestelltes Golddoppelsalz, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist und nach dem Umkrystallisiren als feines, gelbes, krystallinisches Pulver resultirte, entsprach ebenfalls vollständig seinem Gehalte nach dem Neuringoldchlorid, denn:

I. 0,1850 Substanz ergaben 0,0854 Au = 46,16 % Au.
II. 0,2219 Substanz ergaben 0,1022 Au = 46,05 % Au.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$N(CH^3)^3C^2H^3 \cdot ClAuCl^3$
Au: 46,16 %.	46,05 %.	46,31 %.

Es hatte sich somit das Trimethyl-Bromaethyl-Ammoniumbromür beim Behandeln mit Silberoxyd durch Austritt der beiden Brom-Atome in ein Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd verwandelt:

$$N(CH^3)^3C^2H^1Br^2 + Ag^2O = N(CH^3)^3C^2H^3 \cdot OH + 2AgBr.$$

Da das Platindoppelsalz dieser Vinylbase in Oktaëdern krystallisirt, ferner in Wasser schwer löslich ist, so ist es leicht von dem Platinsalz des Cholins-, der Trimethyl-Oxaethyl-Ammoniumhydroxyd-Base zu unterscheiden, welches, wie schon erwähnt, in orangegelben, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln sich abscheidet und in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Ich habe nun versucht, diese Vinyl-Base auch auf andere Weise darzustellen.

Gram[1]) behauptet in seiner Abhandlung über Ptomaïne, es gelänge leicht, die Platinverbindung des Cholins direkt in die der Vinyl-Verbindung überzuführen, und zwar durch 5 bis 6stündiges Erhitzen der salzsäurehaltigen wässerigen Lösung der Platinverbindung auf dem Wasserbade. Ferner behauptet Gram, man dürfe nicht zu starke Salzsäure verwenden, da concentrirte Salzsäure beim Erhitzen sofort die Verbindung zerstöre und es blieben nur braunschwarze, aromatisch riechende Produkte zurück.

Zur Prüfung dieser bereits von Brieger bezweifelten Angaben erhitzte ich einige Gramm Cholinplatinchlorid, welches in Wasser vorher gelöst war, mit 5procentiger Salzsäure sechs Stunden lang auf dem Wasserbade, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers. Nach dem Auskrystallisiren des so behandelten Platindoppelsalzes resultirten wieder genau dieselben rhombischen Tafeln des Cholinplatinsalzes, mit folgendem Platingehalt:

0,2377 Substanz gaben 0,0751 Pt = 31,59 % Pt.

Da, wie aus dem erhaltenen Resultate zu ersehen war, verdünnte Salzsäure durchaus keine Einwirkung auf das

1) Gram, Arch. f. experiment. Path. u. Pharm. XX, 122.

Cholinplatinsalz ausgeübt hatte, so erhitzte ich bei einem zweiten Versuch wiederum einige Gramm Cholinplatinchlorid direkt mit 25procentiger Salzsäure 6 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach dem Verdampfen der überschüssigen concentrirten Salzsäure wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung dem Verdunsten über Schwefelsäure überlassen.

Auch hierbei schieden sich nach einiger Zeit wieder die charakteristischen Cholin-Platinkrystalle aus, mit einem Platingehalt von:

0,1886 Substanz gaben 0,0598 Pt = 31,70% Pt.

Sonach dürfte die Behauptung Grams, dass Cholin-Platinsalz durch einfaches Erhitzen desselben mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in Trimethyl-Vinylammoniumhydroxyd-Platinsalz übergeführt werden kann, hinlänglich widerlegt sein.

Bei einem anderen Versuch, das Cholin direkt in das Neurin überzuführen, ging ich von dem Gedanken aus, dass beim Behandeln des Cholins mit concentrirter Schwefelsäure diesem ein Molekül Wasser entzogen werden könne, unter Bildung der Vinyl-Base.

Ich zerlegte zu diesem Behuf etwas der reinen Cholin-Platinverbindung mit Schwefelwasserstoff, dampfte die vom abgeschiedenen Platindisulfid abfiltrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein und versetzte sie dann vorsichtig mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, um sie dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen. Aus dem mit Wasser verdünnten Reaktionsprodukt wurde der Schwefelsäureüberschuss durch Baryt entfernt. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte und abgepresste Flüssigkeit dann eingedampft, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Bei langsamer Verdunstung dieser Flüssigkeit schieden sich orangerothe nadelförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wieder dieselbe Form besassen, jedoch bei der davon ausgeführten Analyse nicht den erwarteten, sondern einen zu hohen, dem Trimethylamin-Platinsalz sich nähernden Platingehalt ergaben.

Eine weitere synthetische Darstellungsweise der Vinyl-

Base gelang mir durch Einwirkenlassen von Vinylbromid auf eine Lösung von Trimethylamin.

Zuerst stellte ich mir nach dem von Glöckner[1]) beschriebenen Verfahren Vinylbromid dar: „16 Theile Kalihydrat werden in 80 Theilen Alkohol gelöst, und diese Lösung auf 0° abgekühlt. Dann setzt man 46 Theile Aethylenbromid auf einmal hinzu und lässt das sich allmählich und sehr gleichmässig entwickelnde Vinylbromid in absoluten Alkohol, der gut abgekühlt ist, einleiten." Diese Lösung von Vinylbromid wurde mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin längere Zeit auf 90 bis 100° erwärmt und das Reaktionsprodukt hierauf eingedampft. Dasselbe bildete eine syrupartige Masse, welche mit Wasser aufgenommen und mit Chlorsilber behandelt, in das betreffende Chlorid übergeführt wurde. Das aus diesem Chlorid dargestellte Platindoppelsalz ergab jedoch keine befriedigenden Resultate, da dasselbe einen, dem Trimethylaminplatinchlorid annähernd gleichkommenden Platingehalt besass. Es war anzunehmen, dass sich vielleicht bei dem starken Erhitzen von Vinylbromid mit Trimethylamin eine tiefergreifende Zersetzung vollzogen habe, und so wiederholte ich den obigen Versuch in folgender Weise:

Das aus der alkoholischen Kalilauge mit Aethylenbromid entwickelte Vinylbromid leitete ich diesmal direkt in eine gut abgekühlte weingeistige Trimethylamin-Lösung. Das Reaktionsprodukt wurde dann längere Zeit in einer verschlossenen Flasche auf 40—50° erwärmt.

Eingedampft lieferte es eine syrupartige, gelblich gefärbte Masse, die mittelst Chlorsilber in die Chlorverbindung übergeführt wurde. Mit Platinchlorid versetzt gab es ein Platindoppelsalz, das nach öfterem Umkrystallisiren ein oktaëdrisches Platinsalz mit folgendem Platingehalt ergab:

I. 0,1874 Substanz gaben 0,0634 Pt = 33,83 % Pt.
II. 0,1972 Substanz gaben 0,0663 Pt = 33,62 % Pt.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$[N(CH^3)^3C^2H^3Cl]^2PtCl^4$.
Pt: 33,83 %.	33,62 %.	33,56 %.

1) Glöckner, Anal. Supplem. 7, 109.

Somit ist dargethan, dass Vinylbromid bei direktem Einwirken und nachherigem gelinden Erwärmen addirend auf das Trimethylamin einwirkt und auf diese Weise eine neue Synthese des Neurins ermöglicht.

Dies Verhalten ist um so bemerkenswerter, als Hofmann durch Einwirkung von Vinylbromid auf Ammoniak durchaus kein Vinylamin erhielt.

Aehnlich dem Aethylenbromid auch das Aethylidenchlorid sowie Aethylidenbromid auf das Trimethylamin einwirken zu lassen und damit Additionsprodukte darzustellen, gelang nicht, da die aus den betreffenden Einwirkungsprodukten dargestellten Platindoppelsalze sich mehr oder minder als Trimethylaminplatinchlorid erwiesen.

Da, wie ich eingangs meiner Arbeit schon zu erwähnen Gelegenheit hatte, durch den Genuss von lange aufbewahrten Nahrungsmitteln Intoxicationserscheinungen vermuthlich in Folge Umwandelung von Cholin in das stark giftige Neurin beobachtet sind, so lag der Gedanke nahe, dass durch Fäulniss, bezüglich durch die dieselbe bewirkenden Mikroorganismen eine Ueberführung des Cholins in das Neurin zu ermöglichen sein würde.

Zur Feststellung dieser Thatsache zerlegte ich 3 Gramm des reinen Cholinplatinchlorids mit Schwefelwasserstoff, filtrirte das abgeschiedene Platindisulfid ab, und neutralisirte dieses Filtrat nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs genau mit Kalilauge. Hierauf wurde diese Flüssigkeit mit der gleichen Menge Blut versetzt und längere Zeit — ca. 3 Wochen — unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, an einem warmen Orte sich selbst überlassen. Schon nach einigen Tagen machte sich ein fäulnissähnlicher Geruch bemerkbar. Nach genügend langer Zeit wurde dann diese in Fäulniss befindliche Masse, um sie weiter zu behandeln, mit Wasser verdünnt und, um sie möglichst zu klären, mit Bleiessig versetzt. Das Filtrat wurde dann mit Schwefelwasserstoff entbleit und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure dann mit Platinchlorid versetzt, erhielt ich einen feinkörnigen, gelben, krystallinischen Niederschlag, den ich von der Flüssigkeit trennte und für sich umkrystallisirte.

Aus der über Schwefelsäure verdunsteten ursprünglichen Lösung schieden sich grosse, schön ausgebildete, blattförmige Krystalle ab, die sich jedoch, ihrem Platingehalt nach, als Natriumplatinchlorid erwiesen, und als solche auch in absolutem Alkohol vollständig löslich waren. Da die übrige Flüssigkeit noch grössere Mengen dieses Natriumplatinchlorids zu enthalten schien, dampfte ich dieselbe zur Trockne ein, zog den Rückstand mit absolutem Alhohol aus, dann nochmals mit Alkohol-Aether, löste das zurückbleibende Platinsalz wieder in salzsäurehaltigem Wasser auf, um es weiter freiwillig verdunsten zu lassen. Nach wiederholtem Auflösen und Umkrystallisiren erhielt ich endlich ein einheitliches, aus kleinen orangefarbenen Tafeln bestehendes Platindoppelsalz, das in seinem Aeusseren ganz dem Cholinplatindoppelsalz glich. Jedoch ergab eine daraus vorgenommene Analyse folgenden Platingehalt:

0,1428 Substanz gaben 0,0476 Pt = 33,33% Pt.

Dieser Platingehalt würde annähernd mit dem der Neurinbase übereinstimmen, welche einen Gehalt von 33,56% Pt verlangt. Von weiteren Platinbestimmungen musste ich leider abstehen, da die Ausbeute eine verhältnissmässig geringe war. Der übrig gebliebene Theil dieses Platindoppelsalzes sollte daher zu physiologischen Versuchen dienen. Dasselbe wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, um daraus die salzsaure Base zu gewinnen, mit welcher folgende Versuche angestellt wurden:

Herr Professor Dr. H. Meyer in Marburg hatte die grosse Güte, einige meiner dargestellten Salze auf ihre physiologische Wirkung zu prüfen. Ich will deshalb nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. H. Meyer an dieser Stelle meinen ergebensten Dank für seine freundlichen Bemühungen auszusprechen.

Ueber die Versuche mit diesem mit Blut behandelten Cholin theilte mir Herr Professor Meyer Folgendes mit:

„Feldfrosch:

	Herzschläge in der Minute:
12 h 30 m	49.
12 h 35 m	0,01 injicirt.
12 h 45 m	49.

	Herzschläge in der Minute:	
1 h 05 m	48.	Pulsation schwach.
1 h 20 m	46.	
1 h 25 m	47.	

Keine Wirkung. Versuch abgebrochen.

Wasserfrosch:

	Herzschläge in der Minute:	
3 h 40 m	39.	0,02 injicirt.
4 h — m	39.	
4 h 20 m	38.	0,03 injicirt.
4 h 50 m	39.	
5 h 10 m	38.	Pulsation schwächer, also normal, sonst keine Wirkung.

Wasserfrosch:

	Herzschläge in der Minute:	
10 h 40 m	40.	ca. 0,03 injicirt.
10 h 48 m	40.	
11 h 05 m	40.	noch ca. 0,03 injicirt.
11 h 16 m	40.	
11 h 30 m	37.	
11 h 45 m	38.	0,01 Muscarinchlorid injicirt.
11 h 50 m	38.	bleibt so unverändert.

Die Hemmungsapparate im Herzen also unerregbar geworden."

Da mich diese Versuche mit Blut zur Umwandlung des Cholins in das Neurin der geringen Ausbeute wegen nicht befriedigten, so versuchte ich nochmals eine neue Probe des Cholins der Einwirkung von Mikroorganismen auszusetzen und schlug diesmal folgenden Weg ein.

Das reine Cholinplatinchlorid wurde zuerst durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit, die Lösung der freien salzsauren Base eingedampft und mit Kalilauge genau neutralisirt.

Als Substanz zur Erregung und Züchtung von Mikroorganismen verwandte ich Heu, in welchem bekanntlich verschiedene Bacillen vorkommen, durch deren Vegetationsprocess eine Fäulniss hervorgerufen werden sollte. Zu diesem Zwecke stellte ich mir als Nährflüssigkeit ein Heu-Infusum dar, dessen erkaltete Colatur mit feinem Heupulver versetzt wurde. Hierein wurde dann das oben erwähnte Cholin eingetragen und diese Flüssigkeit unter Ersatz des

verdunsteten Wassers 14 Tage lang bei einer Temperatur von 20 bis 30° stehen gelassen. Während dieser Zeit war starke Fäulnisswirkung eingetreten. Die Flüssigkeit wurde hierauf filtrirt und zunächst, um sie zu klären, mit Bleiessig versetzt. Nach dem Filtriren wurde dann das in Lösung befindliche Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und, nachdem dies wieder durch Filtration getrennt war, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingeengt. Die hierbei resultirende Masse wurde sodann mit absolutem Alkohol extrahirt und dieser alkoholische Auszug nach dem Verfahren von Brieger[1]) mit einer concentrirten alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung versetzt. Es schied sich sofort ein weiser voluminöser Niederschlag aus, der eine Doppelverbindung des Cholins, beziehungsweise des daraus gebildeten Neurins mit dem Quecksilberchlorid darstellte. Nach dem Sammeln desselben auf einem Filter wurde er in Wasser mit Hülfe einiger Tropfen Salzsäure gelöst und dann vom Quecksilberchlorid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff getrennt. Die vom Mercurisulfid abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Dampfbade auf ein kleines Volumen eingedampft und schliesslich mit Platinchlorid und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich kleine oktaëdrische Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wiederum als Oktaëder resultirten. Die Menge der ausgeschiedenen Krystalle war jedoch zu gering, um mit Erfolg einige Platinbestimmungen daraus ausführen zu können, weshalb ich hier das Resultat über den damit angestellten physiologischen Versuch folgen lasse.

Die Versuche mit dem mit Heu behandelten Cholin ergaben eine relativ starke muscarinartige Wirkung. Z. B.:

„Wasserfrosch:

	Herzschläge in der Minute:	
10 h 35 m	37.	
10 h 40 m	37.	Injection von ca. 0,02 Substanz.
10 h 47 m	37.	
10 h 50 m	25.	

1) Brieger, Jahresber. d. Thierchemie 1885, 102.

	Herzschläge in der Minute:	
11 h 05 m	18.	Grosse langsame Pulse mit stark verlängerter Diastole.
11 h 15 m	18.	
11 h 30 m	16.	
11 h 40 m	30.	
11 h 50 m	34.	Klopfversuch sehr wirksam.
11 h 54 m	34.	0,01 Muscarin injicirt.
11 h 56 m	—	Dauernder Stillstand, der durch Atropin in einer Minute aufgehoben wird.

Versuch abgebrochen.

Es scheint also ein grosser Theil der Base, vielleicht Alles, in die Vinyl-Base verwandelt zu sein."

Als Vergleich kann folgender Versuch mit der von mir dargestellten Trimethylvinylammoniumhydroxyd-Base dienen.

„Grosser Wasserfrosch, in Rückenlage aufgebunden, das Herz freigelegt.

	Herzschläge in der Minute:	
10 h 35 m	31.	
10 h 40 m	32.	Subcutane Injection von ca. 0,03 Vinylbase (neutralisirtes Salz).
10 h 42 m	20.	
10 h 43 m	16.	Sehr ausgiebige Pulsationen mit stark verlängerter Diastole.
10 h 45 m	18.	
10 h 48 m	32.	Pulsationen werden schwächer, das Herz blutärmer.
11 h 06 m	24.	
11 h 30 m	26.	Frequente, nicht ausgiebige Pulsationen.
11 h 35 m	—	Muscarin unwirksam, ebenso reflectorische Erregung des Vagus durch den Klopfversuch.

Starke curare-artige Lähmung der Extremitäten-Muskeln. Versuch abgebrochen."

Cholinperjodid.

Aehnlich wie bei dem Trimethylamin versuchte ich auch aus käuflichen Neurin durch Einwirkung von Jod-Jodkalium-Lösung ein Perjodid zu gewinnen, welches auch,

wie die Analyse des erhaltenen Reactionsproduktes zeigen wird, gelang.

Das käufliche Neurin wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und hierzu eine Jod-Jodkalium-Lösung im Ueberschuss gebracht. Sofort schieden sich kleine glänzende Krystallflitterchen ab, die sich nach längerem Stehen zu wohlausgebildeten, metallglänzenden Blättchen vergrösserten. Dieselben sind in Wasser schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich. Nach dem Trocknen dieses Perjodids über Chlorcalcium ergab eine gewichtsanalytische sowie titrimetrische Jod-Bestimmung folgende Daten:

I. 0,2356 Substanz gaben nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Verjagen letzteres durch Einleiten von Kohlensäure beim Fällen mit salpetersaurem Silber unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure: 0,3750 AgJ = 85,99% J — Gesammt-Jod.

II. 0,2094 Substanz brauchten 11,4 ccm $^1/_{10}$ Nor. $Na^2S^2O^3$ Lösung = 0,14478 J = 69,14% J — freies Jod.

Diese Resultate würden folgender Formel entsprechen:

	gefunden:		berechnet für:
	I.	II.	$C^5H^{13}NOHJ + 4J$.
Gesammt-Jod:	85,99%	—	85,92%.
Freies Jod:	—	69,14%.	68,74%.

Jedoch scheinen diese Perjodide eine sehr wechselnde Zusammensetzung zu haben, da ich ebenfalls ein solches aus dem reinen Cholin, durch Zerlegen des Platinsalzes desselben, dann Versetzen der freien Base mit einigen Tropfen Salzsäure und mit Jod-Jodkaliumlösung darstellte. Dies Cholinperjodid glich im Wesentlichen dem aus käuflichen Cholin — bezüglich Neurin — dargestellten, jedoch besitzt dasselbe nach den damit ausgeführten Jod-Bestimmungen eine ganz andere Zusammensetzung als jenes.

I. 0,3425 Substanz gaben nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Verjagen dieses durch Kohlensäure auf Zusatz von salpetersaurem Silber und einigen Tropfen Salpetersäure: 0,5723 AgJ = 0,3092 J = 90,30% Jod — Gesammt-J.

II. 0,2788 Substanz brauchten 17,8 ccm $^1/_{10}$ Norm. $Na^2S^2O^3$-Lösung = 0,22606 J = 81,08% J — freies Jod.

Nach diesen Daten müsste das Cholinperjodid eine Zusammensetzung haben: $C^5H^{15}NO^2HJ + 8J$, denn

	gefunden:		berechnet:
	I.	II.	
Gesammt-J:	90,30 %	—	90,35.
Freies J.:	—	81,08 %.	80,32.

Zur weiteren Charakterisirung des Neurins schien es von Interesse zu sein, zu constatiren, wie sich dasselbe gegen Wasserstoff in stat. nascendi verhält, bezüglich ob die Gruppe C^2H^3 unter Aufhebung der doppelten Bindung in die Aethylgruppe C^2H^5 verwandelt werden könne. Zu diesem Versuche zerlegte ich eine Probe des reinen Neurinplatinchlorids durch Schwefelwasserstoff und behandelte das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat längere Zeit mit Zinn und Salzsäure. Hierauf wurde aus diesem Einwirkungsprodukt das Zinn wieder durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen mit Platinchlorid versetzt. Hierbei schied sich sofort ein fein krystallinisches Platinsalz aus, welches von der Mutterlauge getrennt, für sich nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure hatten sich wieder oktaëdrische Krystalle ausgeschieden, deren Analyse jedoch wieder dem Platingehalte des Neurinplatinchlorids entsprach:

0,2165 Substanz gaben 0,0723 Pt = 33,39 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $[N(CH^3)^3C^2H^3Cl]^2PtCl^4$
33,39 % Pt.	33,56 % Pt.

Der zu erwartenden Formel: $[N(CH^3)^3C^2H^5Cl]^2PtCl^4$ würde allerdings ebenfalls ein Platingehalt von 33,33 % Pt zukommen, jedoch schien es mir sehr zweifelhaft, dass hierbei eine Reduktion durch Einwirkung des Wasserstoffs stattgefunden habe, da die Form dieses erhaltenen Platindoppelsalzes genau derjenigen der Trimethylvinylammoniumhydroxyd-Verbindung entsprach.

Aus der Mutterlauge krystallisirte ebenfalls noch ein Platindoppelsalz in Oktaëdern aus, das ich jedoch, da auch deren Form der eigentlichen Neurin-Base genau glich, keiner weiteren Analyse unterwarf.

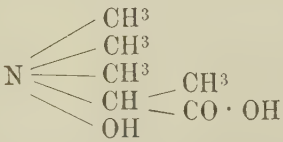
Der Umstand, dass von den drei zu einander in enger Beziehung stehenden Verbindungen:

1. Dem Cholin: $(CH^3)^3N - CH^2 - CH^2 \cdot OH$
   $|$
   $OH.$
   $(C^5H^{15}NO^2).$
2. Dem Neurin: $(CH^3)^3N - CH = CH^2$
   $|$
   $OH.$
   $(C^5H^{13}NO).$
3. Dem Betaïn: $(CH^3)^3N - CH^2 \begin{matrix} = O \\ - OH \end{matrix}$
   $|$
   OH
   $(C^5H^{13}NO^3)$

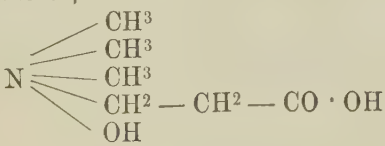
nur das Neurin ein stark toxisch wirkender Körper ist, musste die Frage nahe legen, wie verhalten sich in dieser Beziehung die Homologen dieser Körper?

Von den Homocholinen ist bisher nur ein Vertreter die Verbindung: $(CH^3)^3N \cdot CH^3 \cdot CH(OH)CH^2$
$|$
$Cl.$

durch Einwirkung von Propylenchlorhydrin auf Trimethylamin von Morley[1]) dargestellt worden. Soweit die bezüglichen Versuche abgeschlossen sind, ist dieses Homocholin ebenso wenig giftig, wie das Cholin selbst. Von den Betaïnen der Propyl-Reihe ist bisher nur eines, und zwar das von der α-Halogen-Propionsäure derivirende α-Homobetaïn:



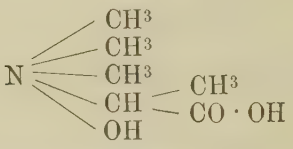
bekannt, wogegen das von der β-Halogen-Propionsäure sich ableitende isomere β-Homobetaïn:



1) Morley, B. 13, 1805.

bisher überhaupt nicht dargestellt ist. Da auch das α-Homobetaïn bisher auf seine physiologische Wirkungsweise nicht untersucht ist, so habe ich auch diese Verbindung in Verein mit dem damit isomeren β-Homobetaïn dargestellt und näher untersucht.

α-Homobetaïn.



Das α-Homobetaïn wurde bereits von J. W. Brühl[1]) dargestellt durch Einwirkung von Trimethylamin auf α-Chlorpropionsäure-Ester.

Von mir wurde dasselbe dargestellt durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Alanin — der α-Amidopropionsäure — analog dem Verfahren von Peter Griess[2]), der das eigentliche Betaïn durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Glycocoll erhielt.

Die Darstellung geschah auf folgende Weise: 1 Molekül Alanin wurde in überschüssiger concentrirter Kalilauge gelöst, darauf etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl und dann soviel Methylalkohol zugefügt, dass eine gleichartige Mischung entsteht. Ueberlässt man diese nun sich selbst, so tritt alsbald Erwärmung derselben ein, und nach und nach geht ihre anfangs stark alkalische Reaktion in eine entschieden saure über. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, ist es nöthig, die Mischung aufs neue durch etwas concentrirte Kalilauge alkalisch zu machen und dies so oft zu wiederholen, bis schliesslich selbst auch nach einem weiteren Zusatz von Jodmethyl die alkalische Reaktion nicht mehr aufgehoben wird. Zur Beschleunigung obiger Reaktionen wurde die Mischung nach jedesmaligem Zusatz von Kalilauge längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückfluss-

1) Ber. d. chem. Ges. 1876, I. 37.
2) Ber. d. chem. Ges. 1875, 2.

kühler erwärmt. Um nun das gebildete Reactionsprodukt abzuscheiden, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure und destillirt erst den überschüssigen Methylalkohol auf dem Wasserbade ab. Der restirende syrupartige Rückstand wurde hierauf nach dem Verdünnen mit Wasser mit einer concentrirten Jod-Jodkaliumlösung versetzt, wobei sich sofort eine schwarzbraune ölartige Masse ausschied, die jedoch nach längerem Stehen schwarzbraune, an der Luft leicht zerfliessliche Nädelchen bildete. Diese, vermuthlich das Perjodid des Betaïns, wurden nach dem Abfiltriren und Absaugen durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit, sodann in Wasser, dem, um die Substanz vollständig zu lösen, etwas Alkohol zugesetzt war, gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierbei geht das Perjodid in das jodwasserstoffsaure Betaïn über, welches nach dem Filtriren und Eindampfen zur Trockene, als eine schwach bräunlich gefärbte, sehr hygroskopische Krystallmasse zurückbleibt. Diese durch Chlorsilber in das chlorwasserstoffsaure Salz übergeführt, bildet als solches weisse, ebenfalls sehr leicht zerfliessliche Krystalle, welche in das Platin-Doppelsalz verwandelt, nach öfterem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser, schön ausgebildete, tafelförmige, orangerothe Krystalle ergaben.

Dies Platindoppelsalz enthält kein Wasser und lieferte bei der daraus ausgeführten Analyse folgenden Platingehalt.

0,1226 Substanz gaben 0,0354 Pt = 28,87% Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $[N(CH^3)^3C^2H^4 \cdot CO \cdot OHCl]^2PtCl^4$
28,87% Pt.	28,96% Pt.

Hierdurch begründet sich denn die Annahme, dass sich in der That nach obiger Methode ein α-Homobetaïn gebildet hat.

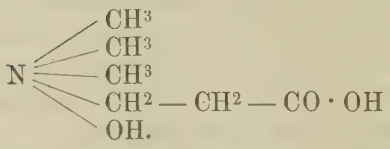
Auch ein aus obiger chlorwasserstoffsauren Verbindung dargestelltes Golddoppelsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kleine, goldgelbe, glänzende Blättchen liefert, unterwarf ich einer Analyse, die folgende Daten ergab.

Dasselbe enthält kein Krystallwasser.

0,1633 Substanz ergaben 0,0686 Au = 42,00% Au.

Gefunden:	Berechnet für: $N(CH^3)^3C^2H^4 \cdot CO \cdot OHClAuCl^3$.
42,00% Au.	41,788% Au.

β-Homobetaïn.



Nachdem bei der Einwirkung der α-Halogenverbindungen der Propionsäure-Reihe günstige Resultate erzielt waren, lenkte ich mein Augenmerk auf die entsprechenden β-Halogenverbindungen, um auch deren Verhalten in dieser Beziehung näher kennen zu lernen.

Ein dem α-Homobetaïn isomeres β-Homobetaïn suchte ich mir erstens darzustellen: durch Einwirkung von β-Jodpropionsäure Ester auf eine alkoholische Lösung von Trimethylamin.

Den β-Jodpropionsäure Ester gewann ich nach den Angaben von J. Wislicenus und L. Limbach[1]) durch Sättigen einer Auflösung von 1 Theil reiner krystallinischer β-Jodpropionsäure in 3 Theilen Alkohol mit Chlorwasserstoffgas. Durch Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Reaktionsgemisch wurde derselbe als von etwas freiem Jod bräunlich gefärbtes Oel abgeschieden, dann durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von Jod und freien Säuren unter vollständiger Entfärbung befreit und mit geglühter Pottasche getrocknet.

Dieser so gewonnene β-Jodpropionsäure Ester wurde mit weingeistiger Lösung von Trimethylamin zusammengebracht. Schon in der Kälte schien eine Einwirkung dieser beiden Körper aufeinander stattgefunden zu haben, denn nach einigen Stunden Stehen schied sich eine weisse krystallinische Masse aus. Diese wurde von der überstehenden

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1878, Bd. 191 u. 192.

Flüssigkeit getrennt und letztere nach Zusatz von noch etwas überschüssiger Trimethylamin-Lösung in einer gut verschlossenen Flasche längere Zeit auf 50 bis 60° erhitzt. Nach dem Eindampfen dieser Flüssigkeit resultirte ebenfalls noch eine weisse Krystallmasse, die mit der zuerst ausgeschiedenen als ziemlich luftbeständig sich erwies. Diese wurde nach dem Auflösen in Wasser mit Chlorsilber behandelt, dann wiederum eingedampft, wonach sie als Chlorid einen äusserst hygroskopischen Krystallbrei bildete. Mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wurde dieselbe auf Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Es schied sich hierbei sofort ein schwerlöslicher, pulverförmiger, orangefarbener Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kleine prismatische Krystalle lieferte. Die Analyse dieses Platindoppelsalzes, sowie die des aus den Mutterlaugen gewonnenen Platinsalzes ergaben jedoch einen für die Formel: $[N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4 \cdot CO \cdot OHCl]^2PtCl^4$ zu hohen Platingehalt, so dass die analysirten Verbindungen vermuthlich noch durch Trimethylaminplatinchlorid verunreinigt waren.

Zu einem besseren Resultat gelangte ich jedoch bei direktem Einwirkenlassen von β Jodpropionsäure auf Trimethylamin.

Zu diesem Behufe wurde β Jodpropionsäure 6 Stunden lang mit einer wässerigen 33 %igen Trimethylamin-Lösung — letztere im Ueberschusse — auf 100° in einer Druckflasche erhitzt. Die Flüssigkeit blieb nach dem Erkalten klar. Nach dem Abdampfen derselben resultirte eine weisse, ziemlich luftbeständige Krystallmasse, die, um sie in das entsprechende Chlorid überzuführen, nach dem Auflösen in Wasser mit Chlorsilber behandelt wurde. Die vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrirte und abgesaugte Flüssigkeit wurde sodann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Hierbei schied sich sofort ein orangerothes, körnig krystallinisches Platinsalz aus, das nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser folgenden Platingehalt ergab:

1, 0,2098 Substanz ergaben 0,0614 Pt = 29,26 % Pt.
2, 0,2703 Substanz ergaben 0,0788 Pt = 29,15 % Pt.
3, 0,4636 Substanz ergaben 0,1348 Pt = 29,05 % Pt.
4, 0,3533 Substanz ergaben 0,1042 Pt = 29,53 % Pt.

gefunden:

I.	II.	III.	IV.
Pt: 29,26 %.	29,15 %.	29,05 %.	29,53 %

berechnet für:
$[N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4 \cdot CO \cdot OHCl]^2PtCl^4$:
29,55 %.

Es hatte sich demnach durch Einwirkung von β Jodpropionsäure auf Trimethylamin ein direktes Einwirkungsprodukt unter Addition beider Körper gebildet, und zwar ein dem α Homobetaïn isomerer Körper ein β Homobetaïn. Auch das aus obiger Chlorverbindung dargestellte Goldsalz entspricht ebenfalls obenerwähnter Zusammensetzung. Dasselbe ist ziemlich leicht in Wasser löslich, hat den Schmelzpunkt bei 190° und ergab bei der Analyse:

0,1158 Substanz gaben 0,0484 Au = 41,80 % Au.

gefunden:	berechnet für: $N(CH^3)^3C^2H^4 \cdot COOHClAuCl^4$
Au: 41,80 %	41,78 %.

Ueber die physiologischen Versuche mit diesen α und β Homobetaïnen theilt Herr Professor Meyer folgendes mit:

„Die Versuche mit kleinen Mengen 1 bis 2 Centigramm der α Homobetaïn- und β Homobetaïn-Salze hatten kein bemerkenswerthes Resultat; die Stoffe scheinen relativ ungiftig für Frösche zu sein.“

Von besonderem Interesse müssten die Homologen des stark giftigen Neurins sein, von denen vorläufig keine Vertreter bekannt sind, obschon die Theorie deren eine grössere Anzahl vorzeichnet.

Zur Ausfüllung dieser Lücke habe ich mein Augenmerk zunächst auf folgende Homologe des Neurins gerichtet:

I. $(CH^3)^3 \geqq NCl$
$CH^2 = CH - CH^2$

II. $(CH^3)^3 \geqq NCl$
$\underbrace{CH^2 - CH^2 - CH}$

III. $(CH^3)^3 \lessgtr NCl$
$CH^3 - CH = CH$

Von diesen Verbindungen würde

I. als: Allyltrimethylammoniumchlorid,

II. vorläufig als: Trimethylamin β Propylenchlorid,*)

III. als: Trimethylamin α Propylenchlorid

anzusprechen sein.

I. Allyltrimethylammoniumchlorid.

$(CH^3)^3 \gtrless N.Cl$
$CH^2 = CH - CH^2$

Das Allyltrimethylammoniumchlorid resultirt als direktes Einwirkungsprodukt von Allylchlorid — C^3H^5Cl — auf Trimethylamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzte ich Allylchlorid mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Trimethylamin, und erhitzte dieses Gemische 6 Stunden lang in einer Druckflasche auf 100°. Nach dem Abdampfen des so behandelten Gemisches auf dem Wasserbade resultirte eine weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse, welche ihrer allzuleichten Zerfliesslichkeit wegen zu einer Chlorbestimmung nicht gut zu gebrauchen war. Dieselbe wurde daher mit Wasser wieder aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Dasselbe ist ziemlich leicht in Wasser löslich und scheidet sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit über Schwefelsäure als schön ausgebildete oktaëderförmige Krystalle aus.

Dasselbe besitzt kein Krystallwasser und lieferte bei der Analyse folgenden Platingehalt:

0,3456 Substanz gaben 0,1104 Pt = 31,94 % Pt

gefunden:	berechnet für: $[N(CH^3)^3C^3H^5Cl]^2PtCl^4$
31,94 % Pt.	32,016 Pt.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass das Allylchlorid unter obigen Bedingungen mit dem Trimethylamin ein direktes Additionsprodukt, ein Allyltrimethylammoniumchlorid liefert.

*) Trimethylamindimethylenmethinchlorid.

Um auch das Verhalten des Allyljodids gegen Trimethylamin zu studiren, wurde Allyljodid mit einem Ueberschuss von alkoholischer Trimethylaminlösung zusammengebracht. Es tritt sofort eine Erwärmung der vollständig farblosen Flüssigkeit ein. Beim Erkalten färbt sich die Mischung braunroth, jedoch bleibt dieselbe vollkommen klar. Dieses Gemisch wurde in einer Druckflasche während 6 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Hierauf wurde es auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine gelbbraun gefärbte Krystallmasse zurückblieb. Dieselbe wurde mit ganz wenig absolutem Alkohol durchfeuchtet, auf einem Saugfilter abgesaugt und mit geringen Mengen absoluten Alkohols nachgewaschen, so dass endlich vollständig weisse, ziemlich leicht zerfliessliche, nadelförmige Krystalle zurückblieben. Die bei dem Behandeln mit Alkohol in Lösung gegangene Menge obigen Einwirkungsproduktes wurde noch mehrere Male auf dieselbe Weise behandelt.

Bei der Wiederholung der Einwirkung von Trimethylamin auf Allyljodid blieb die Mischung der Einzelbestandtheile längere Zeit, ohne erwärmt zu werden, an einem kühlen Orte stehen. Hierbei machte sich bereits eine Abscheidung obigen Additionsproduktes, und zwar schon in der Kälte bemerkbar. Diese Abscheidung vermehrte sich beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit noch wesentlich. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt war ebenfalls gelb gefärbt, und wurde ebenso, wie das durch Erhitzen und Eindampfen erhaltene, mit absolutem Alkohol gereinigt.

Um die genaue Zusammensetzung der so erhaltenen Verbindung klar zu legen, unterwarf ich dieselbe, da sie weniger leicht zerfliesslich ist, als die entsprechende Chlorid-Verbindung, einer Jodbestimmung:

0,2554 Substanz der über Schwefelsäure zum konstanten Gewicht getrockneten Verbindung gaben 0,2642 AgJ = 0,1428 J = 55,91 % J.

gefunden:	berechnet für: $N(CH^3)^3 \cdot C^3H^5J$.
55.91 % J.	55,94 % J.

Ich hatte es sonach ebenfalls mit einem direkten Additionsprodukt des Allyljodids mit dem Trimethylamin zu thun.

Dies Trimethylaminallyljodid wurde dann mittelst Chlorsilber in das entsprechende Chlorid übergeführt, welches wiederum jene oben beschriebene, sehr leicht zerfliessliche, weisse krystallinische Masse bildete.

In das Platindoppelsalz verwandelt, erhielt ich nach öfterem Umkrystallisiren gut ausgebildete tafelförmige Krystalle, die jedoch noch kein einheitliches Salz zu sein schienen, da sie nach den ausgeführten Analysen einen Platingehalt

von: I. II. III.

Pt: 37,90 % 38,7 % 38,82 % ergaben, während ein Salz der Formel $[N(CH^3)^3C^3H^5Cl]^2PtCl^4$ einen Platingehalt von 32,02 % Pt hätte ergeben müssen.

Da auf diese Weise kein genügendes Resultat zu erlangen war, versuchte ich aus obiger, mit Chlorsilber behandelten Verbindung das Golddoppelsalz, welches bedeutend schwerer löslich ist als das Platindoppelsalz, darzustellen.

Auf Zusatz von Goldchlorid schied sich sofort ein goldglänzender, fein krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser schön ausgebildete, grosse goldgelbe blattförmige Krystalle bildete.

Die hiervon ausgeführten Analysen ergaben:

1. 0,1893 Substanz ergab 0,0849 Au = 44,84 % Au.
2. 0,2436 Substanz ergab 0,1090 Au = 44,74 % Au.
3. 0,2643 Substanz ergab 0.1183 Au = 44,76 % Au.
4. 0,2793 Substanz gab bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,1687 Co^2 = 16,47 % C und 0,0830 H^2O = 3,35 % H; im Schiffchen verblieben 0,1251 Au = 44,79 % Au.

	gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C:	—	—	—	16,47 %.
H:	—	—	—	3,35 %.
Au:	44,84 %.	44,74 %.	44,76 %.	44,79 %.

berechnet für:
$N(CH^3)^3C^3H^5Cl \cdot AuCl^3$.
C: 16,41 %.
H: 3,19 %.
Au: 44,83 %.

Der Schmelzpunkt dieses Golddoppelsalzes liegt bei 210°.

Da, wie aus den oben angeführten Daten ersichtlich ist, sich ein reines Golddoppelsalz obiger Verbindung ge-

bildet hatte, so versuchte ich nochmals, und zwar diesmal durch Zerlegen des Goldsalzes durch Schwefelwasserstoff, das Platindoppelsalz darzustellen und erhielt nach dem Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Base ein in Oktaëdern krystallisirendes, einheitliches Platinsalz, dessen Analysen folgende Resultate lieferten.

1. 0,2838 Substanz gaben 0,0912 Pt = 32,13 % Pt.
2. 0,2632 Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2323 CO^2 = 24,06% C, und 0,1092 H^2O = 4,60 % H; im Schiffchen blieben zurück: 0,0848 Pt = 32,21 % Pt.

	gefunden:	
	I.	II.
C:	—	24,06 %
H:	—	4,60 %
Pt:	32,13 %	32,21 %

berechnet für:
$[N(CH^3)^3 \cdot C^3H^5Cl]^2PtCl^4$
C: 23,70 %.
H: 4,60 %.
Pt: 32,02 %.

Der Schmelzpunkt dieses Platindoppelsalzes liegt bei 215°.

Sowohl aus den Analysen des Golddoppelsalzes als auch aus denen des Platindoppelsalzes geht somit hervor, dass sich beim Einwirken von Trimethylamin auf Allyljodid ein direktes Additionsprodukt, das Allyltrimethylammoniumjodid: $N(CH^3)^3 \cdot C^3H^5J$ bildet, welches als Homologes des Trimethylvinylammoniumjodids oder Neurinjodids: $N(CH^3)^3 \cdot C^2H^3J$ anzusehen ist.

Ueber die physiologische Wirkung dieser Allyl-Base hatte Herr Professor Meyer die grosse Freundlichkeit, mir folgende sehr bemerkenswerthe Resultate mitzutheilen:

„Allyl-Base (neutralisirt).

Feldfrosch:

	Herzschläge in der Minute:	
11 h 50 m	52—54.	0,015 subcutan injicirt, heftige Bewegungen.
12 h — m	50.	Ziemlich oberflächliche Herzschläge, Abdominal-Vene stark gefüllt, Herz dagegen ziemlich blutleer.
12 h 10 m	44.	

	Herzschläge in der Minute:	
12 h 15 m	45.	
12 h 25 m	45.	
	Versuch abgebrochen.	

Wasserfrosch:

	Herzschläge in der Minute:	
10 h 05 m	39.	
10 h 10 m	38.	0,03 Allylbase subcutan.
10 h 20 m	32.	
10 h 45 m	31.	
11 h — m	34.	
11 h 30 m	28.	Thier stark curareartig gelähmt.

Kaninchen:

10 h 30 m. 0,02 Allylbase subcutan injicirt.
10 h 31 m. Respiration stark beschleunigt, starker Speichelfluss
10 h 55 m. Reichliche Mengen zähen Speichels fliessen herab. Herzschlag frequent und kräftig. Kopf sinkt müde zu Boden.
11 h — m. Starke curareartige Wirkung, insbesondere an der Kopfmuskulatur. Sensibilität normal.
11 h 10 m. Respiration langsam und oberflächlich.
11 h 15 m. Respiration sehr mühsam, unvollständig. Starke Dyspnoe. Dabei liegt der Kopf herabgesunken am Boden. Puls ca. 50 in 15 Sec.
11 h 25 m. Heftige Erstickungskrämpfe; Tod.

Hauptwirkung damit anscheinend: Anregung der Drüsensecretion und Lähmung der quergestreiften Muskeln. Tod durch Lähmung des Zwergfells."

Diesen physiologischen Resultaten gegenüber ist es sehr bemerkenswerth, wie Körpern, die sonst chemisch ähnlich sind wie diese beiden Homologen das: Trimethylvinylammoniumhydroxyd und das Trimethylallylammoniumhydroxyd, doch vollständig verschiedene physiologische Wirkung zukommt, während man doch auch in dieser Beziehung gleiches Verhalten zu erwarten berechtigt wäre.

Aus diesem Allyltrimethylammoniumchlorid stellte ich mir noch einige Abkömmlinge dar, die im Folgenden Erwähnung finden mögen.

Reduction des Allyltrimethylammoniumchlorids.

Zuerst versuchte ich dessen Verhalten zu Wasserstoff in stat. nasc. zu studiren.

Es war die Möglichkeit gegeben, dass die Allylgruppe $C^3H^5 — (CH^2 = CH — CH^2)$ beim Einwirken von Wasserstoff im Entstehungsmomente unter Aufhebung ihrer doppelten Bindung in die Gruppe C^3H^7 überzuführen sei.

Zu diesem Zwecke löste ich eine Probe des bei der Einwirkung von Chlorallyl auf Trimethylamin erhaltenen Einwirkungsproduktes, des Allyltrimethylammoniumchlorids in Wasser auf, versetzte es mit einer genügenden Menge Salzsäure und dann mit möglichst bleifreiem Zinn und erwärmte dieses Gemenge längere Zeit auf dem Dampfbade. Nachdem die Wasserstoffentwickelung eine geraume Zeit gewährt hatte, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn befreit. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde dann auf ein kleines Volumen eingedampft, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen. Der Verdampfungsrückstand mit Wasser wieder aufgenommen, liess auf Zusatz von Goldchlorid ein krystallinisches Golddoppelsalz ausscheiden, das nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kleine nadelförmige Krystalle bildete, die dem Golddoppelsalz der ursprünglichen Allylverbindung keineswegs ähnlich sahen. Erst aus der Mutterlauge schieden sich wenige für das Allyltrimethylammoniumchlorid charakteristische goldgelbe Blättchen aus.

Der Schmelzpunkt dieses Golddoppelsalzes liegt bei 200°.

Die vom umkrystallisirten Goldsalz ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,1954 Substanz gaben 0,0871 Au = 44,57% Au.
2. 0,1314 Substanz gaben 0,0582 Au = 44,30% Au.
3. 0,1928 Substanz mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt, lieferten: 0,1178 CO^2 = 16,60% C und 0,0596 H^2O = 3,49% H; im Schiffchen blieben 0,0858 Au = 44,50% Au.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C:	—	—	16,60%.
H:	—	—	3,49%.
Au:	44,57%.	44,30%.	44,50%.

Vergleicht man jedoch diese angeführten Daten mit der procentischen Zusammensetzung des Allyltrimethylammoniumchlorid-Golddoppelsalzes und der zu erwartenden reducirten Verbindung, so wird man finden, dass diese Daten auf beide gut übereinstimmen:

berechnet für: $N(CH^3)^3C^3H^5Cl \cdot AuCl^3$:	berechnet für: $N(CH^3)^3 \cdot C^3H^7ClAuCl^3$:
C: 16,41 %.	16,33 %.
H: 3,19 %.	3,63 %.
Au: 44,83 %.	44,63 %.

Trimethylaminpropyljodid.

$N(CH^3)^3 \cdot C^3H^7J$.

Um ein sicheres Vergleichsobjekt zu erlangen, stellte ich daher die Verbindung: $N(CH^3)^3C^3H^7ClAuCl^3$ durch Einwirkung von Propyljodid auf Trimethylamin dar.

Beide Körper wurden zu diesem Zwecke längere Zeit auf 50 bis 60° erwärmt. Schon beim Erkalten des Einwirkungsproduktes erstarrte dasselbe zu einer weissen, blätterig krystallinischen Masse, die nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier zu den weiteren Analysen direkt verwandt wurde.

Der Schmelzpunkt dieses Trimethylaminpropyljodids liegt bei 186 bis 187°.

Zuerst wurde dasselbe einer Jodbestimmung unterworfen, und zwar geschah dies auf titrimetrischem Wege:

1. 0,2334 der über Schwefelsäure zum constanten Gewicht getrockneten Substanz brauchten 10,15 ccm $^1/_{10}$ Norm. salpetersaurer Silberlösung entsprechend: 0,128805 J = 55,18 % J.
2. 0,2410 derselben Substanz brauchten 10,6 ccm $^1/_{10}$ Norm. salpetersaurer Silberlösung entsprechend: 0,13462 J = 55,08 % J.

Gefunden:

	I.	II.
J:	55,18 %.	55,08 %.

Berechnet für: $N(CH^3)^3C^3H^7J$:

J: 55,02 %.

Die so erhaltene Verbindung ist demnach als ein direktes Additionsprodukt von Propyljodid mit Trimethylamin und zwar zu gleichen Molekülen anzusehen.

Dies Jodid wurde sodann durch Behandeln mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid übergeführt, um als solches durch Zusatz von Goldchloridlösung weiter in das Golddoppelsalz übergeführt zu werden.

Dies Goldsalz krystallisirt in schön ausgebildeten, langen, goldglänzenden Nadeln und besitzt einen Schmelzpunkt von 215°.

Die davon ausgeführten Gold-Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

1. 0,2168 Substanz gaben 0,0965 Au = 44,51% Au.
2. 0,2558 Substanz gaben 0,1136 Au = 44,40% Au.

Gefunden:

	I.	II.
Au:	44,51%.	44,40%.

Berechnet für:

$N(CH^3)^3 \cdot C^3H^7ClAuCl^3$.

Au: 44,63%.

Da sowohl die Krystallform, als auch der Schmelzpunkt dieses letzteren Golddoppelsalzes vollständig von dem der reducirten Allyltrimethylammoniumchlorid-Verbindung abweichen, so dürfte wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen sein, dass die Allyl-Verbindung durch Wasserstoff in stat. nasc. unter obigen Bedingungen nicht verändert worden war.

Verhalten des Allyltrimethylammoniumchlorids beim Kochen seines Platindoppelsalzes in wässeriger Lösung.

Ein zweiter mit dem Allyltrimethylammoniumchlorid angestellter Versuch betraf das Verhalten seines Platinsalzes gegen siedendes Wasser.

Nach den Mittheilungen von C. Liebermann und C. Paal [1]) über Derivate des Allylamins lässt sich die Platinchloridverbindung des Dipropylallylamins zersetzen unter Bildung einer Platinchlorür-Verbindung.

In dem betreffenden Berichte heisst es: Kocht man die orangefarbene, wässerige Lösung der Krystalle von salz-

---

1) Ber. d. ch. Ges. 1883, 1.

saurem Dipropylallylaminplatinchlorids einige Zeit unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, so hellt die Lösung beträchtlich auf. Bei einer gewissen Concentration wird die erkaltende Lösung von einer sich ölartig abscheidenden Platinverbindung trübe. Setzt man nun wieder etwas Wasser zu, kocht auf und lässt dann langsam erkalten, so scheidet sich die neue Verbindung in feinen citronengelben Nadeln ab. Der Schluss lag nahe, die Entstehung dieser Platinchlorür-Verbindung auf die Wirksamkeit der ungesättigten Allyl-Gruppe zurückzuführen, welche sich eines Theils des Chlors des Platinchlorids bemächtigte.

Denselben Versuch führte ich mit dem Allyltrimethylammoniumplatinchlorid aus, indem ich eine wässerige Lösung desselben längere Zeit unter Erneuerung des verdunstenden Wassers kochte. In der That wurde auch hier die anfangs dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit nach einiger Zeit bedeutend heller, aus der sich dann nach dem Erkalten ein citronengelbes Platinsalz in Form von kleinen Warzen ausschied.

Dasselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und einer Platinbestimmung unterworfen, welche folgenden Platingehalt ergab:

0,2030 Substanz gaben 0,0940 Pt = 48,47 % Pt.

Das entsprechende Platinchlorür-Salz musste die Zusammensetzung: $N(CH^3)^3C^3H^5Cl \cdot PtCl^2$ besitzen und einem Platingehalt von 48,50 % Pt entsprechen.

Gefunden:	Berechnet für: $N(CH^3)^3C^3H^5ClPtCl^2$:
Pt: 48,47 %.	48,50 %.

Somit hatte sich, entsprechend den Angaben dieser Forscher, auch aus dem Allyltrimethylammoniumplatinchlorid ein Platinchlorür-Salz gebildet.

Das in der Mutterlauge noch weiter befindliche Zersetzungsprodukt habe ich nicht weiter untersucht, da sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure nur braune, harzartige Massen ausschieden, die zu einer weiteren Analyse nicht geeignet erschienen.

Verhalten des Allyltrimethylammoniumchlorids gegen Brom.

Da das Allyltrimethylammoniumchlorid von Wasserstoff in stat. nasc. nicht angegriffen wurde, so versuchte ich dessen Verhalten gegen Brom festzustellen, da durch Einwirkung von Brom voraussichtlich die Gruppe C^3H^5 unter Aufhebung ihrer doppelten Bindung, unter Aufnahme zweier Brom-Atome, in die Gruppe $C^3H^5Br^2$ übergeführt werden konnte.

Zu diesem Behufe fügte ich zunächst zu einer wässerigen Lösung des Allyltrimethylammoniumchlorids allmählich Bromwasser hinzu.

Auf Zusatz des letzteren trat jedesmal eine gelbe, wolkige Trübung ein, die jedoch nach längerem Schütteln oder Stehenlassen wieder verschwand. Das Zusetzen von Bromwasser wurde so lange fortgesetzt, bis das Brom anfing sich als ölartige Tröpfchen auszuscheiden. Dann liess ich die Flüssigkeit sich klären, säuerte sie etwas mit Salzsäure an und verwandelte dies so erhaltene Reaktionsprodukt durch Zusatz von Platinchlorid in ein Platindoppelsalz. Es schied sich hierbei sofort ein orangerother Niederschlag eines Platinsalzes aus, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt ein fein krystallinisches orangerothes Pulver darstellte und nach verschiedenen daraus ausgeführten Analysen im Mittel einen Platingehalt von 24,60% Pt ergab. Nach der hier zu erwartenden Formel: $[N(CH^3)^3C^3H^5ClBr^2]^2PtCl^4$ sollte das gebildete Platindoppelsalz nur einen Platingehalt von 20,97% Pt enthalten. Sonach schien eine wässerige Brom-Lösung nicht die gewünschte Einwirkung ausgeübt zu haben.

Anders verhielt sich dagegen eine alkoholische Brom-Lösung.

Lässt man eine alkoholische Lösung von Allyltrimethylammoniumchlorid auf eine alkoholische Lösung von Brom, letztere bereitet aus gleichen Theilen Brom und Alkohol absolut. einwirken, so tritt beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten eine geringe Erwärmung ein, indem das Gemisch zuerst klar bleibt. Lässt man dasselbe

jedoch längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich daraus gut ausgebildete, rothgelbe, lange, nadelförmige Krystalle aus. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt und letztere weiter dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Auch aus der Mutterlauge resultirten noch, wenn auch weniger gut ausgebildete, ebenfalls röthlich-gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle.

Um die Zusammensetzung dieses erhaltenen Einwirkungsproduktes festzustellen, unterwarf ich dasselbe zunächst einer Elementar-Analyse:

0,2741 Substanz gaben beim Verbrennen mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,1501 Co^2 = 14,93% C und 0,0817 H^2O = 3,31% H.

Die Brom- und Chlor-Bestimmung dieser Verbindung gelangte in folgender Weise zur Ausführung:

I. 0,1306 Substanz wurde, nachdem sie über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet war, in ein Glasrohr, in welchem sich eine entsprechende Menge salpetersaures Silber und reine concentrirte rauchende Salpetersäure befanden, eingeschmolzen und fünf Stunden auf 150 bis 180° erhitzt. Hierdurch verwandelt sich das Chlor und Brom der betreffenden Verbindung in Chlor- sowie Brom-Silber. Nach dem Oeffnen der Röhre erhielt ich beim Trocknen des Brom- und Chlor-Silbers bei 100° zum constanten Gewicht: 0,2464 AgCl + AgBr.

Von diesen verwandte ich 0,2356, um diese durch Einleiten eines langsamen Chlorstromes in einem Tiegel unter schwachem Glühen in Chlorsilber überzuführen.

Es resultirte endlich 0,0556 AgCl, entsprechend 0,2348 AgBr. Demnach mussten in den angewandten 0,2356 nur 0,008 AgCl vorhanden gewesen sein. Berechnet man diese Daten auf Procente aus, so gelangt man zu folgendem Resultat:

0,2356 AgCl + AgBr gaben 0,2348 AgBr. Dies entspricht für 0,2464 AgCl + AgBr = 0,2409 AgBr = 0,10451 Br = 0,0015 Cl = 80,02% Br und 1,14% Cl.

Da dieser geringen Menge Chlor nach anzunehmen ist, dass dasselbe nur als Verunreinigung der angewandten Salpetersäure hinein gekommen sei, so verblieben für die angewandte Substanz 80,05% Br übrig.

II. 0,4428 Substanz gaben auf dieselbe Weise, wie oben erörtert, 0,8378 AgBr = 0,3565 Br = 80,56 % Br.

Nach den erhaltenen analytischen Resultaten ist es augenscheinlich, dass sich ein Perbromid des Allyltrimethylammoniumchlorids gebildet haben musste. Und in der That passen diese Werthe sehr gut auf ein Perbromid, enthaltend 5 Atome Brom, von denen sich zwei, unter Aufhebung der doppelten Bindung der Allylgruppe, zu dieser addirt haben, ein Brom-Atom ist an das Stickstoff-Atom getreten, und zwei Brom-Atome haben sich ausserdem zu der ganzen Verbindung hinzuaddirt, so dass folgende Verbindung resultirte:

$$(CH^3)^3 \cdot \underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{N}} \cdot C^3H^5Br^2 + 2Br.$$

Stellt man die gefundenen Werthe zusammen, so erhält man:

	I.	II.	III.
C:	14,93 %.	—	—
H:	3,31 %.	—	—
Br:	—	80,02 %.	80,56 %.

Berechnet für: $(CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{N}} \cdot C^3H^5Br^2 + 2Br$:

C:	14,40 %.
H:	2,80 %.
Br:	80,00 %.

Da nach obigen Analysen dieses Perbromid kein Chlor mehr enthält, so musste für das an das Stickstoff-Atom angelagerte Chlor-Atom Brom eingetreten sein.

Obige Verbindung zeigte, als ich dieselbe aus Alkohol umkrystallisiren wollte, beim Erhitzen mit diesem ein eigenthümliches Verhalten. Nach einiger Zeit wurde die anfangs rothgelb gefärbte Flüssigkeit vollständig wasserhell und schieden sich dann nach einigem Stehen weisse, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle aus.

Eine Brom-Bestimmung dieses Körpers wurde genau wie die der obigen Verbindung durch Einschmelzen der Substanz in ein Glasrohr mit salpetersaurem Silber und reiner concentrirter Salpetersäure und Erhitzen dieses Gemisches auf 180° ausgeführt. Hierbei lieferten:

0,2566 Substanz 0,4324 AgBr und AgCl, entsprechend 0,4124 AgBr = 0,1755 Br = 68,39 % Br.

Es würden, da diese Verbindung nur 70,05 % Br enthält, für das Chlor nur 1,66 % übrig bleiben. Sonach ist auch hierbei die Gegenwart von Chlor sehr unwahrscheinlich, da eine Verbindung von der Zusammensetzung: $(CH^3)^3N \cdot C^3H^5Br^2$ einen procentischen Chlorgehalt von

$$\begin{array}{l} (CH^3)^3N \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; Cl \end{array}$$

12,01 % erfordern würde.

0,1660 Substanz gaben ferner beim Verbrennen mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale: 0,1303 Co^2 = 21,41 % C und 0,0633 H^2O = 4,23 % H.

Da anzunehmen war, dass sich beim Erhitzen obigen Perbromids mit Alkohol auf dem Wasserbade die zwei addirten Brom-Atome abspalten würden, so berechnete ich die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung auf folgende Formel: $(CH^3)^3 \cdot N \cdot C^3H^5Br^2$

$$\begin{array}{l} (CH^3)^3 \cdot N \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; Br \end{array}$$

entsprechend:

C:	21,17 %.
H:	4,12 %.
Br:	70,05 %.
Gefunden:	
C:	21,41 %.
H:	4,23 %.
Br:	68,39 %.

Nach diesen Resultaten bestätigt sich die eben ausgesprochene Annahme, dass sich beim Erhitzen des Perbromids die beiden addirten Brom-Atome abgespalten haben.

Das aus dieser Verbindung nach dem Auflösen derselben in Wasser Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Goldchlorid erhaltene Golddoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und stellt nach dem Umkrystallisiren kleine goldglänzende Blättchen dar, deren Analyse folgende Daten ergab:

0,2306 Substanz gaben beim Verbrennen mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,0974 Co^2 = 11,51 % C und 0,0626 H^2O = 3,01 % H; im Schiffchen blieben 0,0750 Au = 32,52 % Au.

Gefunden:

C: 11,51%.
H: 3,01%.
Au: 32,52%.

Berechnet für: $(CH^3)^3N \cdot C^3H^5Br^2AuCl^3$.

$$\begin{array}{c} \\ | \\ Cl \end{array}$$

C: 12,02%.
H: 2,33%.
Au: 32,85%.

Nach vorstehenden Analysen ist denn dargethan, dass das Allyltrimethylammoniumchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Brom zunächst ein Perbromid von der Formel:

$$(CH^3)^3N \cdot C^3H^5Br^2 + 2Br$$
$$\begin{array}{c} | \\ Br \end{array}$$

bildet, welches durch Erwärmen mit Alkohol, unter Abspaltung zweier Brom-Atome, in ein Brom-ärmeres Bromadditionsprodukt der Formel:

$$(CH^3)^3N \cdot C^3H^5Br^2$$
$$\begin{array}{c} | \\ Br \end{array}$$

übergeht.

Aus letzterem Bromid scheint dann bei der Ueberführung in das Golddoppelsalz das an Stickstoff gebundene Brom-Atom wieder gegen Chlor ausgetauscht zu werden, so dass hierdurch schliesslich die Verbindung:

$$(CH^3)^3 \cdot N \cdot C^3H^5Br^2$$
$$\begin{array}{c} | \\ Cl \end{array}$$

entsteht.

II. Trimethylamin β Propylenchlorid.

Trimethylamindimethylenmethinchlorid.

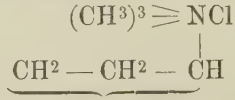
$$(CH^3)^3 \geqq NCl$$
$$\begin{array}{c} | \\ CH \end{array}$$
$$\underline{CH^2 - CH^2 -}$$

Nach Analogie der Einwirkungsweise des Aethylenbromids auf Trimethylamin und des Verhaltens des hierbei gebildeten $N(CH^3)^3C^2H^4Br^2$ gegen Silberoxyd war zu erwarten, dass eine Verbindung obiger Konstitution durch Einwirkung von Thrimethylenbromid auf Trimethylamin, und Zersetzung des hierbei gebildeten Additionsproduktes durch Silberoxyd

resultiren musste. Eine Verbindung, welche durch direkte Einwirkung von Trimethylamin auf Trimethylenbromid entsteht, hat zwar bereits Roth[1]) näher studirt. Derselbe erklärt in seinem Berichte über das Verhalten dieser beiden Agentien, dass er durch Einwirkung derselben auf einander eine Verbindung erhalten habe, bei der sich ein Molekül Bromid auf 2 Moleküle Base addirt hätten; bei dieser Reaktion also kein Analogon zu dem von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Trimethylamin erhaltenen Körper gebildet werde. Es schien mir jedoch trotz dieser Angaben von Interesse zu sein, die Einwirkungsweise obiger Agentien auf einander nochmals eines eingehenderen Studiums zu unterziehen, da die Vermuthung nicht ausgeschlossen war, dass unter veränderten Einwirkungsbedingungen doch auch eine Verbindung entstehen konnte, welche sich dem von Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Trimethylamin dargestellten Körper zur Seite stellt.

In der That habe ich bei den nach dieser Richtung hin angestellten Versuchen sowohl ein Einwirkungsprodukt, entsrechend dem von A. W. Hofmann dargestellten Körper, in dem sich gleiche Moleküle Base und Bromid addirten, erhalten, als auch die von Roth beschriebene Verbindung mit allen ihren Eigenschaften gewonnen.

Zur Darstellung des erst erwähnten Einwirkungsproduktes:



erhitzte ich Trimethylenbromid mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin — letztere im Ueberschusse — sechs Stunden lang auf 100°. Die Flüssigkeit blieb hierbei vollkommen klar. Nach dem Eindampfen des Einwirkungsproduktes auf dem Wasserbade resultirte eine gelblich gefärbte, syrupartige Masse, die selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht zu einer festen Krystallmasse erstarrte, und sich wegen ihrer leichten Zerfliesslichkeit weder zu einer Elementaranalyse noch zu einer Brom-Be-

1) Ber. d. chem. Ges. 1881. 1.

stimmung verwenden liess. Dieses Bromid wurde daher nach dem Auflösen in Wasser mit Silberoxyd behandelt. Die nach dem Abfiltriren vom Bromsilber erhaltene freie Base bildete nach dem Einengen im Wasserbade einen dicken, gelblich gefärbten Syrup, der erst nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure zu einer, an der Luft sofort zerfliessenden Krystallmasse erstarrte. Mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert, wurde dieselbe theils in ein Platin-, theils in ein Gold-Doppelsalz verwandelt.

Auf Zusatz von Platinchlorid erhält man sofort ein fein krystallinisches, schwer lösliches Platinsalz, das nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kleine blättchenförmige, dunkelrothe Krystalle bildete, deren Analyse folgende Resultate ergab:

1. 0,2574 Substanz gaben 0,0735 Pt = 28,55 % Pt.
2. 0,2751 Substanz gaben 0,0773 Pt = 28,10 % Pt.
3. Bei einer Verbrennung mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale gaben 0,2214 Substanz = 0,1694 CO^2 = 20,86 % C und 0,0856 H^2O = 4,29 % H; im Schiffchen verblieben 0,0630 Pt = 28,45 % Pt.

gefunden:

	I.	II.	III.
C:	—	—	20,86 %.
H:	—	—	4,29 %.
Pt:	28,55 %.	28,10 %.	28,45 %.

berechnet für:

$[N(CH^3)^3C^3H^6Cl]^2PtCl^6$.

C:	21,16 %.
H:	4,40 %.
Pt:	28,58 %.

Aus diesen angeführten Analysen geht hervor, dass sich hier ein Additionsprodukt des Trimethylamins mit dem Trimethylenbromid und zwar zu gleichen Molekülen gebildet hat. Jedoch zeigt das hierbei entstandene Einwirkungsprodukt ein eigenthümliches Verhalten gegen Silberoxyd. Durch letzteres wird anscheinend die Verbindung:

$(CH^3)^3 \geqq NBr$
|
$CH^2Br — CH^2 — CH^2$

in folgender Weise verändert: Die beiden Brom-Atome werden eliminirt, indem das an die Gruppe CH^2 gebundene als HBr abgespalten wird, das an Stickstoff dagegen ge-

bundene als AgBr austritt, um an seine Stelle eine OH Gruppe treten zu lassen. Es resultirt dann, indem zwischen den Gruppen CH und CH^2 eine doppelte Bindung eintritt, vermuthlich zunächst folgender Körper:

$$(CH^3)^3 \geqq NOH \qquad\qquad (CH^3)^3 \geqq NOH$$
$$\Big| \qquad\qquad \text{oder} \qquad\qquad \Big|$$
$$CH^2 = CH - CH^2 \qquad\qquad CH^2 - CH^2 - CH$$

In dieser Verbindung scheint jedoch beim Ansäuern mit Salzsäure die an Stickstoff gebundene OH-Gruppe durch Chlor ersetzt zu werden, und ferner noch unter Aufhebung der doppelten Bindung an die Gruppe CH^2 ein HCl angelagert zu werden, so dass schliesslich die Verbindung:

$$(CH^3)^3 \cdot N \cdot Cl$$
$$\Big|$$
$$CH^2Cl - CH^2 - CH^2$$

resultirt.

Auch das aus obiger Base erhaltene Goldsalz stimmt sowohl in seinem Goldgehalte, als auch in seiner procentischen Zusammensetzung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome genau mit diesem Körper überein. Dieses Goldsalz ist ebenfalls in Wasser sehr schwer, und zwar ungleich schwerer als das Platindoppelsalz, löslich. Es krystallisirt nach wiederholtem Umkrystallisiren in dunkelorangerothen Blättchen aus, deren Analyse folgende Werthe ergab:

1. 0,1709 Substanz enthielten 0,0716 Au = 41,89% Au.
2. 0,2388 Substanz enthielten 0,0984 Au = 41,20% Au.
3. 0,2955 Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,1572 CO^2 = 14,50% C und 0,0886 H^2O = 3,33% H; im Schiffchen blieben zurück: 0,1224 Au = 41,42% Au.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C:	—	—	14,50%.
H:	—	—	3,33%.
Au:	41,89%.	41,20%.	41,42%.

Berechnet für:
$N(CH^3)^3 \cdot C^3H^6ClAuCl^4$:

C:	15,15%.
H:	3,14%.
Au:	41,39%.

Ebenso stellte ich mir durch Zerlegen obigen Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff, nach dem Filtriren

und Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Eindampfen, ein Golddoppelsalz dar, welches dieselben Eigenschaften wie das zuletzt angeführte besass, und bei einer Goldbestimmung einen Gehalt an Gold ergab: 0,3368 Substanz gaben 0,1385 Au = 41,12% Au, also auch in seiner Zusammensetzung mit ersterem Doppelsalze übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt dieses Goldsalzes liegt bei 175—176°.

Bei einem zweiten Versuch, obiges Einwirkungsprodukt von Trimethylenbromid und Trimethylamin nochmals darzustellen, erhielt ich nicht den gleichen, sondern den von Roth beschriebenen Körper.

Roth bezeichnet diesen Körper, bei welchem auf zwei Moleküle Base ein Molekül Bromid addirt ist, mit: Hexamethyltrimethylendiaminbromür.

Bei diesem zweiten Versuch hatte ich jedoch nicht, wie beim ersten Mal, die Mischung längere Zeit auf 100° erhitzt, sondern immer nur ungefähr 1 Stunde, worauf sich nach jedesmaligem Erkalten eine weisse Krystallmasse ausgeschieden hatte, die dann immer von der Flüssigkeit getrennt wurde. Es erfolgte nach jedesmaligem Erkalten so lange diese Ausscheidung, bis kein Trimethylamin-Geruch mehr wahrzunehmen war. Nach dem Eindampfen der letzten Mutterlaugen resultirte ebenfalls noch eine farblose Krystallmasse, die, mit den erst ausgeschiedenen Krystallen umkrystallisirt, schöne, farblose, ziemlich luftbeständige, nadelförmige Krystalle lieferten. Um mich zu überzeugen, ob ich wirklich den von Roth beschriebenen Körper erhalten hätte, begnügte ich mich, aus diesem Bromid einige Brom-Bestimmungen auszuführen, da im Uebrigen Roth eine Elementar-Analyse seinem Berichte beigefügt hat.

1. 0,2270 des von mir dargestellten Bromids nahmen beim Trocknen bei 100° zum constanten Gewicht ab: 0,0128 = 5,63% H^2O.
2. 0,3308 Substanz nahmen bei 100° ab: 0,0190 = 5,74% H^2O.
3. 0,4356 Substanz gaben beim Fällen mit salpetersaurem Silber 0,4782 AgBr = 0,2035 Br = 46,72% Br.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H^2O:	5,63%.	5,74%.	—
Br:	—	—	46,72%.

Berechnet für:
$N^2(CH^3)^6 \cdot C^3H^6Br^2 + H^2O$
H^2O: 5,33 %.
Br: 47,33 %.

Bei der Bestimmung des Brom-Gehaltes auf titrimetrischem Wege mittelst $^1/_{10}$ Norm. salpetersaurer Silber-Lösung erhielt ich aus der bei 100° getrockneten, also wasserfreien Substanz folgende Daten:

1. 0,1356 wasserfreier Substanz verbrauchten 8,5 ccm $^1/_{10}$ Norm. salpetersaur. Silber-Lösung = 0,0680 Br = 50,0 % Br.
2. 0,0784 wasserfreier Substanz verbrauchten 4,9 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$ Lösung = 0,0392 Br = 50,0 % Br.
3. 0,1508 wasserfreier Substanz brauchten 9,4 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-Lösung = 0,0752 Br = 49,86 % Br.
4. 0,1602 wasserfreier Substanz brauchten 9,9 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-Lösung = 0,0792 Br = 49,9 % Br.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
Br:	50,0 %.	50,0 %.	49,86 %.	49,9 %.

Berechnet für:
$N^2(CH^3)^6 \cdot C^3H^6Br^2$:
Br: 50,00 %.

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes dieser Verbindung verfuhr ich wie Roth, indem ich die wässerige Lösung des Bromids mit Chlorsilber behandelte, auf diese Weise das Chlorid erhielt und dies mit Platinchlorid versetzte.

Es scheidet sich ein ziemlich schwer lösliches Platindoppelsalz aus, welches, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, in Form von Oktaëdern resultirt.

Die Analyse desselben ergab:

0,2704 Substanz gaben 0,0928 Pt = 34,32 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für:
Pt: 34,32 %.	$\frac{C^3H^6}{(CH^3)^6} > N^2Cl^2PtCl^4$.
	Pt: 34,53 %.

Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 255°.

Endlich stellte ich mir noch aus obigem Chlorid das Golddoppelsalz dar. Dasselbe ist ebenfalls sehr schwer löslich, bildet nach dem Umkrystallisiren goldgelbe, glänzende Blättchen und schmilzt bei 245—246°. Auch hierbei beschränkte ich mich auf die Ermittlung des Goldgehaltes und erhielt folgendes Resultat:

0,3888 Substanz gaben 0,1826 Au = 46,90 Au.

Gefunden:

Au: 46,90 %.

Berechnet für: $\begin{matrix} C^3H^6 \\ (CH^3)^6 \end{matrix} > N^2Cl^2AuCl^3$.

Au = 46,97 %.

Es unterliegt nach diesen Analysen keinem Zweifel, dass das Trimethylenbromid mit dem Trimethylamin in zweifacher Weise sich zu addiren im Stande ist; und zwar erstens zu einer Verbindung, in der gleiche Moleküle Base und Bromid vereint sind, und zweitens zu einer solchen, in der auf 2 Moleküle Base ein Molekül Bromid gebunden ist.

Um die Bedingungen festzustellen, unter denen die eine oder die andere der beiden Verbindungen gebildet wird, habe ich die Darstellung des Trimethylamin β-Propylenbromids nochmals wiederholt, und zu diesem Zwecke, wie oben erörtert, Trimethylenbromid mit alkoholischer Trimethylamin-Lösung 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten des Einwirkungsproduktes schied sich nichts aus. Im Wasserbade eingeengt, resultirte eine syrupöse Masse, aus der sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure weisse, krystallinische Blättchen abschieden. Diese trennte ich von dem flüssig gebliebenen Theil durch Behandeln der Masse mit kaltem absolutem Alkohol, wobei dieselben ungelöst zurückblieben. Dies Verfahren wiederholte ich noch mehrmals, bis sich nichts Krystallinisches mehr abschied, führte dann die syrupartige Masse nach dem Lösen in Wasser mit Chlorsilber in die Chlor-Verbindung über und stellte mir aus diesem so erhaltenen Chlorid wiederum das Golddoppelsalz dar. Dies resultirte nach dem Umkrystallisiren als dunkelorangeroth gefärbte Blättchen.

Einige davon ausgeführte Goldbestimmungen lieferten folgende Daten:

1. 0,4128 Substanz gaben 0,1556 Au = 37,69 % Au.
2. 0,3230 Substanz gaben 0,1212 Au = 37,52 % Au.
3. 0,3100 Substanz gaben 0,1162 Au = 37,50 % Au.

Gefunden:

	I.	II.	III.
Au:	37,69 %.	37,52 %.	37,50 %.

Berechnet für:
$N(CH^3)^3C^3H^6BrAuCl^4$:
Au: 37,84%.

Da die Formel: $N(CH^3)^3C^3H^6BrAuCl^1$: 37,84% Au verlangt, so lag die Vermuthung nahe, dass aus dem Additionsprodukt gleicher Moleküle Trimethylamin und Trimethylenbromid, analog dem von Hofmann dargestellten Trimethylbromaethylammoniumbromür durch Chlorsilber nur ein Brom-Atom entzogen werde, während bei dem Roth'schen Körper im gleichen Falle beide Brom-Atome gegen Chlor-Atome ausgetauscht werden.

Aus obigen Daten geht bereits hervor, dass unter obigen Bedingungen abermals ein Additionsprodukt von Trimethylamin und Trimethylenbromid zu gleichen Molekülen gebildet war.

Jedoch versuchte ich noch weiter diesem bromhaltigen Körper das letzte Brom-Atom zu entziehen und zerlegte daher dieses bromhaltige Goldsalz mit Schwefelwasserstoff, um es weiter nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Eindampfen der resultirenden Flüssigkeit mit Silberoxyd zu behandeln.

Hierdurch wird zwar das Brom vollständig entfernt, jedoch ist das aus dem Reaktionsprodukt dargestellte Golddoppelsalz ein vollständig anderes, als das aus Trimethylenbromid und Trimethylamin durch direkte Behandlung mit Silberoxyd gewonnene.

Das hierbei resultirende Goldsalz lieferte nach dem Umkrystallisiren goldgelbe, glänzende, kleine, blättchenförmige Krystalle, welche folgenden Goldgehalt ergaben:

1. 0,3704 Substanz gaben 0.1602 Au = 43,25% Au.
2. 0,1742 Substanz gaben 0,0750 Au = 43,05% Au.
3. 0,1166 Substanz gaben beim Verbrennen mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,0670 Co^2 = 15,67% C und 0,0390 H^2O = 3,71% H; im Schiffchen blieben 0,0508 Au = 43,56% Au.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C:	—	—	15,67%.
H:	—	—	3,71%.
Au:	43,25%.	43,05%	43,56%.

Berechnet für:
$N(CH^3)^3C^3H^6OHAuCl^4$.
C: 15,76 %.
H: 3,50 %.
Au: 43,07 %.

Unter obigen Bedingungen hatte somit die Einwirkung des Silberoxyd in wesentlich anderer Weise stattgefunden als bei der direkten Einwirkung auf das Trimethylamin-trimethylenbromid: $BrN\begin{matrix}=(CH^3)^3\\-CH^2-CH^2-CH^2Br\end{matrix}$.

Während im letzteren Falle, wie oben erörtert wurde, sich eine Abspaltung von HBr vollzog, war bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Verbindung:

$$\begin{matrix}ClN(CH^3)^3\\|\\CH^2-CH^2-CH^2Br\end{matrix}$$

an Stelle des Brom-Atoms eine Hydroxylgruppe eingetreten und in Folge dessen schliesslich ein Goldsalz von der Zusammensetzung: $N(CH^3)^3C^3H^6 \cdot OH \cdot AuCl^1$ gebildet worden, mit welchem die gefundenen Daten gut übereinstimmen.

Dieser Körper wäre daher als ein Isomeres von dem von Morley[1]) dargestellten Homocholin:

$$\begin{matrix}(CH^3)^3NCH^3 \cdot CH(OH)CH^2\\|\\Cl\end{matrix}$$

anzusehen.

Eine Verbindung der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}BrN(CH^3)^3\\|\\\underbrace{CH-CH^2-CH^2}\end{matrix}$$

oder weiter:

$$\begin{matrix}OHN(CH^3)^3\\|\\\underbrace{CH-CH^2-CH^2}\end{matrix},$$

ein Isomeres des Allyltrimethylammoniumhydroxydes, hatte sich somit nach obigen Angaben nicht gewinnen lassen.

III. Trimethylamin α-Propylenchlorid.

$$\begin{matrix}(CH^3)^3N \cdot Cl\\|\\CH^3-CH=CH.\end{matrix}$$

1) Ber. 13, 1805.

Das dritte Homologe des Neurins von der Zusammensetzung: $(CH^3)^3N \cdot OH$ konnte, entsprechend dem Trimethyl-

$CH^3 - CH = CH$

vinylammoniumhydroxyd, entstehen durch Addition von Trimethylamin mit Propylenbromid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Silberoxyd.

Auf mehrfache Weise versuchte ich daher das Propylenbromid mit Trimethylamin zu addiren, indem ich beide Körper verschiedenen Temperaturen aussetzte. Jedoch fand weder beim Erhitzen auf 50—60° noch bei 100° eine direkte Vereinigung derselben statt.

Die aus den betreffenden Reaktionsprodukten dargestellten Platin- resp. Gold-Doppelsalze ergaben sich nur als Platin- oder Gold-Verbindungen des Trimethylamins.

Es gelang mir daher ebensowenig, wie früher Roth, das Propylenbromid mit dem Trimethylamin zu addiren, ebensowenig wie es mir gelang, Aethylidenchlorid und Aethylidenbromid mit demselben zu verbinden.

Die Vervollständigung und Fortsetzung dieser Versuche bleibt vorbehalten.

Pharmaceutisch-chemisches Institut der
Universität Marburg.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **E. Schmidt,** spreche ich an dieser Stelle noch meinen herzlichsten Dank aus für das grosse Interesse, das er stets meinen Arbeiten entgegen zu bringen die Freundlichkeit hatte.